[illegible]

# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

Chemical Library

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

192. BAND HEFT 1/2 JULI 1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

[illegible]

Printed in Germany

Z. physikalischen

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

# Inhalt.


**K. H. Slotta**, Quecksilberverbindungen und Quecksilberkomplexe mit schwefelhaltigen Reagenzien. III. Über Versuche zur Konstitutionsaufklärung einiger Systeme. Folgerungen für die Anwendung von DV-Reaktionen und für die Deutung der Reaktionen. (Mit 11 Abbildungen im Text) (Eingegangen am 26. 10. 42) . . . . . 1

**R. Jaglisch**, Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. H. Slotta, Quecksilberbestimmungen und Titrationskurven mittels schwefelhaltiger Reagenzien. (Eingegangen am 5. 1. 43) . . . . . 76

**Adalbert Kofler** und **Maria Brandstätter**, Über Mischkristallbildung von Phenylchlorid-Tetrachlorid. (Mit 2 Abbildungen im Text) (Eingegangen am 10. 11. 42) . . . . . 79

**Adalbert Kofler** und **Maria Brandstätter**, Über Anomalien Verteilungsschärfe der Gruppen $-CH_2CH_2-$ und $-CH_2-CH_2-$ (Äthylen- und Äthylenoxidbrücke). (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 17. 11. 42) . . . . . 91

**Maria Brandstätter**, Über konstitutive Verschiedenheit der Gruppen: $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-S-CH_2-$, $-S-S-$. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 12. 42) . . . . . 78

**Maria Brandstätter**, Lösungsmittel bei einem ungewöhnlichen Fall von Mischkristallbildung nach Typus Ia. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 43) . . . . . 82

**Carl Wagner**, Die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und Diffusionskoeffizienten durch Bestimmung der Verteilungsgeschwindigkeiten nach der Rührungsmethode von O. Redlich. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 12. 42) . . . . . 85

**Rolf Tobisch**, Zur Kenntnis der Silberoxydgläser. IV. Über den Zusammenhang zwischen Kristallisation und Kupferausscheidungen bei $Ag_2O$-Silbergläsern. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 12. 42) . . 101


## Bücherschau.


H. Hauser, Die Entwicklung der quantitativen chemischen Fragestellung . . . . . 112
P. Ruggli, Lehrbuch der Mikroanalyse und Elementaranalyse. Teil I. 2., vollständig umgearbeitete Aufl. 114
R. Strebinger, Organische Halbmikroanalyse. 2. Aufl. . . . . 116
R. Ehrlich, ABC der Chemietechnologie . . . . . 118
W. Ramsay, Gesammelte Abhandlungen. 2. vermehrte Aufl. . . . . 120
W. Jander, Lehrbuch für den chemischen Unterricht an Hochschulen. 4. Aufl. . . . . 121
H. Remy, Einführung in die anorganische Chemie und Chemikalienkunde. 2. Aufl. . . . . 121
E. A. Strunin, Kurzes Lehrbuch der Physik. 1. Aufl. . . . . 123
A. E. H. Tutton und R. G. Durie, Crystalline Structure . . . . . 123
J. Eggert und H. Gaisenkl, Einführung in die Kolloidchemie . . . . . 123
G. Bredemann, Abriß und Bauch. Band II, Abschnitt IIA . . . . . 124
L. A. van Laimeren, Technik der Glas-Verarbeitung . . . . . 124
H. Remy, Physik und Technik der Trennverfahren . . . . . 125
R. Peerlkamp, Verzeichnis und Beschreibung typischer Mineralien und Gesteine . . . . . 125
F. Wenzl, Kosmos. 2. Aufl. . . . . 125
Neue Bücher . . . . . 127


## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:


**H. Spandau**, Über die Oxydation- und Reduktionsstufen der positiv gebundenen Stickstoffatome. Die Reduktion der Nitrogruppe durch Metallsalze in saurer Lösung. (Eingegangen am 2. 2. 43.)

**Adalbert Kofler** und **Maria Brandstätter**, Über Mischkristall- und Molekülverbindungen in der Naphthalingruppe. (Mit 15 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 43.)

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

## *Abonnenten der „Zeitschrift für physikalische Chemie"*

*Die Zeitschrift für physikalische Chemie ist seit dem Jahre 1928 in zwei Abteilungen erschienen, von denen die eine (Abteilung A) Arbeiten über Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie und Eigenschaftslehre, die andere (Abteilung B) solche über die Chemie der Elementarprozesse und den Aufbau der Materie enthalten soll. Durch die genannten Stichworte werden zwei Grenzfälle von zwei Forschungsrichtungen der physikalischen Chemie gekennzeichnet. Tatsächlich ist jedoch ein breiter Übergang zwischen beiden Richtungen vorhanden. Immer mehr zeigt sich, daß gleichzeitig physikalische und chemische Betrachtungsweisen für eine gegebene Naturerscheinung oder für technische Fragen herangezogen werden müssen, um zu einem tiefergehenden Verständnis und zu ihrer möglichst vollständigen Beherrschung zu kommen. Viele Fragen der Thermodynamik sind eng mit den Vorstellungen über den Aufbau der Materie durch kinetische Theorie und statistische Mechanik verknüpft. Moderne Reaktionskinetik und Elektrochemie ist ohne ein Eingehen auf Elementarprozesse nicht mehr denkbar. Tatsächlich gibt es nur eine physikalische Chemie als großes Grenzgebiet zwischen physikalischer und chemischer Forschung, in dem die einzelnen Untergebiete in der mannigfaltigsten Weise miteinander verflochten sind.*

*Wir haben uns daher entschlossen, in Zukunft nur noch eine Ausgabe der Zeitschrift für physikalische Chemie herauszubringen und hoffen hierdurch in gleicher Weise Autoren und Lesern der Zeitschrift zu dienen. Wir hoffen insbesondere, daß sowohl der Chemiker wie der Physiker es begrüßen wird, wenn die Arbeiten des gesamten Grenzgebietes zwischen Physik und Chemie in einer Zeitschrift zur Verfügung stehen.*

*Mit Band 53 schließt daher die Reihe B, mit Band 191 Reihe A ab. Nach der Zusammenlegung wird Band 192 in Fortsetzung der Numerierung der bisherigen Reihe A erscheinen.*

*HERAUSGEBER UND VERLAG.*

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

# Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase.

## III. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und für die Deutung der Ergebnisse.

Von

**K. E. Zimens.**

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 24. 10. 42.)

Zur Oberflächenbestimmung nach dem Rückstoßverfahren: Fragestellungen.

1. Die Oberflächenbestimmung im Falle eines Einzelkorns und die Schwierigkeiten bei der Übertragung des Einzelkornmodells auf disperse Systeme.
   a) Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche ohne Annahmen über die Kornform. S. 4.
   b) Die Vernachlässigbarkeit des direkten Rückstoßanteils am EV ($\varepsilon_{Rd}$) beim Zusammenwirken von Körnern. S. 7.
   c) Widersprüche mit den experimentellen Tatsachen. S. 9.
2. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen.
   a) Die Annahme von Teilbereichen im Festkörper mit hoher Diffusionskonstante. S. 10.
   Die Lösung der bisherigen Widersprüche. S. 10. — Der indirekte Rückstoßanteil ($\varepsilon_{Ri}$). S. 11. — Zusammenstellung der Begriffe und Bezeichnungen. S. 14. — Zur Deutung der EV-Änderungen bei Wasserbeladung. S. 16.
   b) Die Möglichkeit einer Diffusion aus den Rückstoßtrichtern in die umgebenden ungestörten Substanzbereiche. S. 17.
   c) Die Frage der Konzentrationsabhängigkeit des EV. S. 18.
   d) Die Annahme von Störbereichen von der Herstellung her. S. 19.
   e) Die Deutung der Versuche mit gepreßten Pastillen. S. 23.
3. Folgerungen für die Ermittlung des Rückstoß-EV bei dispersen Systemen.
   a) Zur Ermittlung des Rückstoß-EV aus dem EV bei Raumtemperatur im Falle kleiner Temperaturkoeffizienten. S. 24.
   Der Temperaturkoeffizient des $\varepsilon_{Ri}$. S. 25. — Die Deutung der kleinen Temperaturkoeffizienten von EV-Temperaturkurven bei niedrigen Temperaturen. S. 25.

b) Zur Ermittlung des $\varepsilon_R$ durch Extrapolation des EV ($Rn$)-Anstiegs auf die Zeit Null. S. 28.

c) Zur Analyse des EV durch gleichzeitige Messung mit zwei Emanationen. S. 29.

4. Die Kennzeichnung der nach dem Rückstoßverfahren ermittelten Oberflächengröße.

a) Zusammenfassung der Betrachtungen im Hinblick auf die Oberflächenkennzeichnung. S. 32.

b) Vergleich mit anderen Verfahren zur Oberflächenbestimmung. S. 36.

Zur Beobachtung der Edelgasdiffusion aus dem Diffusions-EV.

1. Der Diffusionsanteil ($\varepsilon_D$) in dispersen Systemen. S. 37.

2. Die Eigenarten bei der Untersuchung der Fremddiffusion mittels Einbau radioaktiver Edelgase. S. 39.

3. Das Auftreten abnorm großer Temperaturkoeffizienten für die Edelgasdiffusion bei hohen Temperaturen; das Diffusions-EV für plättchenförmige Teilchen; die quantitative Formulierung des „Spitzeneffektes". S. 40.

4. Einige Bemerkungen zu Messungen der Gasdurchlässigkeit und der Gasdiffusion in Poren mittels radioaktiver Edelgase ohne Einbau radioaktiver Atomarten. S. 44.

Anhang: Die Umwandlung $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. S. 46.

Zusammenfassung. S. 49.

## Zur Oberflächenbestimmung nach dem Rückstoßverfahren.

Nach den vorangehenden Arbeiten[1]) blieb die Frage der näheren Kennzeichnung der aus dem radioaktiven Rückstoß ermittelten Oberfläche zu erörtern. Für die Beantwortung dieser Frage war es erforderlich, den Vorgang der Emanationsabgabe aus einem Haufwerk von Einzelkörnern oder aus porösen Substanzen, allgemein aus diskret- oder kompakt-dispersen Systemen, im einzelnen zu analysieren. Dabei wurden neue Vorstellungen entwickelt, die zur Lösung einiger bisheriger Schwierigkeiten führen und die eine geschlossenere

---

[1]) I: Die praktische Durchführung von EV-Messungen. Z. physik. Chem. (A) 191 (1942) 1. II: Die Auswertung von EV-Messungen. Z. physik. Chem. (A) 191 (1942) 95. Im folgenden mit I und II zitiert. Es sei hier ein störender Fehler in I berichtigt. Gleichung (2) in I S. 10 muß heißen:

$$A_0^{\alpha} = \frac{A_3(\lambda_{II} - \lambda_I)}{\lambda_{II}(\gamma - \vartheta)}$$

$A_0^{\alpha}$: Die gesuchte Aktivität der $TAX$-Menge zur Zeit der Abtrennung in Gleichgewicht mit $TAB$.

Darstellung des Emaniervorganges als bisher im Falle des „Zusammenwirkens" von Körnern ermöglichen[2]). Bei den Betrachtungen gehen wir noch einmal aus von den Beziehungen, die für das EV eines Einzelkorns abgeleitet wurden, um diese in einiger Hinsicht zu ergänzen. Sodann werden die für das Verständnis der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen vorgenommenen Erweiterungen der bisherigen Vorstellungen dargelegt und anschließend die Folgerungen für die quantitative Auswertung von EV-Messungen und für die Kennzeichnung der aus dem Rückstoß-EV ermittelten Oberflächengröße gezogen.

### 1. Die Oberflächenbestimmung im Falle eines Einzelkorns und die Schwierigkeiten bei der Übertragung des Einzelkornmodells auf disperse Systeme.

Für die Ableitung der quantitativen Beziehungen zwischen der Korngröße und dem Rückstoß-EV waren wir vom Modell eines einzelnen Kornes ausgegangen[3]). Unter „Einzelkorn" wird dabei ein kompaktes, porenfreies Teilchen beliebiger Größe verstanden. Die Bedingung „kompakt" bzw. „porenfrei" läßt sich hier noch näher in folgender Weise charakterisieren: Die Bedingung ist erfüllt, wenn aus dem tiefer als die Rückstoßreichweite liegenden Innern des Korns die Emanationsatome nur durch Diffusion entweichen können, so daß für die entweichenden Mengen die in (60) abgeleitete Gleichung:

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y}\left(\operatorname{Cot} y - \frac{1}{y}\right) \qquad (1)$$

$$y = r_0\sqrt{\frac{\lambda}{D}}$$

mit der Zerfallskonstante $\lambda$ als charakteristischem Parameter, gültig ist ($r_0$ = Kornradius, $D$ = Fremddiffusionskonstante). Die unverändert gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für ein Einzelkorn gelten auch für eine Summe von Körnern, sofern diese einen Abstand haben, der größer als die Reichweite der Rückstoßatome in Luft (etwa $10^{-4}$ cm) ist.

---

[2]) Der Verfasser konnte sich bei der Arbeit der Unterstützung von Herrn Professor Dr. C. Wagner erfreuen. Für die zahlreichen anregenden Diskussionen, die die jetzige Deutung des Problems wesentlich beeinflußt haben, insbesondere auch für die Hilfe bei den Rechnungen, möchte ich Herrn Professor Wagner herzlich danken.

[3]) Vgl. S. Ploetz, K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) 48 (1939) 179. Diese Arbeit wird im folgenden mit (60) zitiert, entsprechend dem Schrifttumsverzeichnis am Schluß von Teil I.

### a) Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche ohne Annahmen über die Kornform.

Für kugelförmige Körner vom Radius $r_0$ wurde in (60) die in Abb. 1 dargestellte Beziehung für das Rückstoß-EV abgeleitet:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}x - \frac{1}{16}x^3, \quad \text{wobei} \quad x = \frac{R}{r_0} \leqq 2. \tag{2}$$

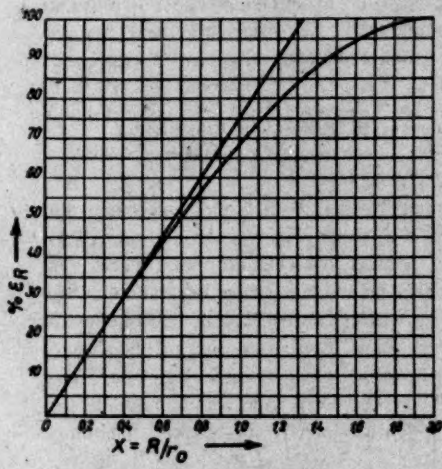



Abb. 1. Das Rückstoß-EV als Funktion von $x = R/r_0$ (kugelförmige Körner).

Die Rückstoßreichweite ist dabei:

$$R = C \cdot \frac{\bar{A}}{\varrho}, \tag{3}$$

wobei für Thoron- und Actinonmessungen die Konstante $C = 83 \cdot 10^{-8}$, für Radonmessungen $C = 57 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^{-2}}$ ist. $\bar{A}$ ist ein „mittleres Atomgewicht" der Verbindung, dessen Berechnung in II, S. 116 beschrieben wurde, und $\varrho$ = Dichte[4]). Aus $O_s$ = Oberfläche/Volumen $\cdot\, \varrho = 3/r_0 \cdot \varrho$ ergibt sich damit für die spezifische Oberfläche:

$$O_s = 360 \cdot 10^4 \cdot \frac{x}{\bar{A}}\,\mathrm{cm^2/g}, \tag{4}$$

wobei der Zahlenfaktor für *Tn* und *An* gilt, während er für *Rn*-Messungen $530 \cdot 10^4$ beträgt.

Aus dem experimentell bestimmten $\varepsilon_R$ folgt also der Parameter $x$ und damit nach Gleichung (4) die spezifische Oberfläche. Solange $R$ klein gegen $r_0$ ist, kann das zweite Glied in Gleichung (2) vernachlässigt werden, und dann gilt Gleichung (4) für kugelförmige Teilchen ebenso wie für Würfel, Zylinder usw. [vgl. auch Gleichung (60: 5c)[5])]. Daraus folgt der besondere Vorzug, den die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der Beziehung (4) gegenüber anderen Bestimmungs-

---

[4]) Daß $R$ proportional $\bar{A}$ ist, wird folgendermaßen verständlich: Vergrößert man $\bar{A}$ bei festgehaltener Dichte, so muß das Volumen größer werden, wodurch auch $R$ wächst. Es ist also immer das Verhältnis $\bar{A}/\varrho = V/n$ zu betrachten ($n$ = Zahl der Atome je mittleres Atomgewicht, $V$ = Volumen). [5]) Diese Schreibweise soll hier wie im folgenden bedeuten: Gleichung (5c) in (60).

methoden besitzt: Die Gleichung gilt für beliebig geformte Teilchen, man ist also nicht gezwungen, eine idealisierte Kornform voraussetzen zu müssen, die Ausbildungsform der Teilchen ist in dem experimentell gefundenen Wert $\varepsilon_R$ enthalten. Es liegt dies darin begründet, daß die Kornoberfläche, solange die Rückstoßreichweite klein gegen die Unebenheiten ist, für den Rückstoßeffekt als eben betrachtet werden kann. Umgekehrt bedeutet dies, daß die Unebenheiten der Oberfläche bis hinab zu solchen von der Größenordnung von $R$ ($10^{-6}$ bis $10^{-5}$ cm) bei der Oberflächenbestimmung nach dem Rückstoßverfahren erfaßt werden. Der Vorteil, den diese Tatsache bietet, ist ohne weiteres ersichtlich. Aus Abb. 1 entnimmt man, daß die Abweichung von der Geraden etwa bei einem $\varepsilon_R$ von 35% deutlich wird, daß aber praktisch auch noch bei etwas höheren EV-Werten mit der linearen Beziehung gerechnet werden kann.

In einer neueren Arbeit hat sich KURBATOV (77)[6]) der Mühe unterzogen, auch für den Fall würfelförmiger Teilchen den der Gleichung (2) entsprechenden exakten Ausdruck für das Rückstoß-EV abzuleiten[7]). Er geht dabei von folgendem Ansatz aus:

$$\varepsilon_R = 6\,\frac{(a-2R)^2 R}{a^3}\cdot E_1 + 12\,\frac{(a-2R)R^2}{a^3}\cdot E_2 + 8\,\frac{R^3}{a^3}\cdot E_3. \qquad (5)$$

Der erste Summand stellt dabei die Flächen, der zweite die Kanten- und der dritte die Eckenbereiche des Würfels mit der Kanten-

[6]) Diese in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf das Schrifttumsverzeichnis am Schluß von Teil I.

[7]) Es ist zu bemerken, daß KURBATOV in dieser Arbeit eine längere Darstellung der Oberflächenbestimmung nach dem Rückstoßverfahren gibt, die bis in Einzelheiten (sogar den Formelzeichen) der Darstellung in (60) entspricht, ohne daß er auf diese Arbeit hinweist. (Die Arbeit wird zwar zitiert, aber in nebensächlichem Zusammenhang.) In einem Punkte wurde dabei zudem die Sachlage unrichtig wiedergegeben. KURBATOV schreibt [Gleichung (2), S. 835]:

$$\varepsilon_{R,\,Rn} = c_R \cdot \varepsilon_{R,\,Th}$$
$$\varepsilon_{D,\,Rn} = c_D \cdot \varepsilon_{D,\,Th}$$

und entwickelt dann für $c_D$ den Ausdruck:

$$c_D = \sqrt{\frac{\lambda_{Th}}{\lambda_{Rn}}} = 77{\cdot}8$$

und für $c_R$: $\qquad c_R = 0{\cdot}687.$

Diese Faktoren gelten nun in Wirklichkeit [vgl. (60), S. 194 und 185] für die $y$- bzw. $x$-Werte, für das EV aber nur dann, wenn dieses relativ klein ist (solange $\varepsilon_D = 3/y$ und $\varepsilon_R = 3/4\,x$). Da KURBATOV dieses nicht erwähnt und sich im übrigen ausdrücklich auch mit höheren EV befaßt (für die er auch die erweiterte Gleichung (7) ableitet), muß diese Darstellung zu Mißverständnissen führen.

länge $a$ dar, aus denen Rückstoßteilchen herauskommen können. Es ist ersichtlich, daß dieser Ansatz nur für $R/a \leqq 1/2$ gilt, da für $R/a = 1/2$ der Würfel nur noch aus acht „Eckenbereichen" (acht Teilwürfeln) besteht und bei weiterem Vergrößern von $R$ sich die Bezirke dieser acht Würfel überschneiden und infolgedessen nach Gleichung (5) zu hohe Werte für $\varepsilon_R$ herauskommen müssen. Für den Faktor $E_1$ wurde in (60) der Wert 1/4 abgeleitet, für $E_2$ und $E_3$ wird in der Arbeit von KURBATOV gefunden:

$$E_2 = 0{\cdot}44695 \qquad (6)$$
$$E_3 = 0{\cdot}5972 \pm 0{\cdot}3\,\%.$$

Man erhält damit:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{2}\frac{R}{a} - \frac{2}{\pi}\left(\frac{R}{a}\right)^2 + \frac{1}{4\pi}\left(\frac{R}{a}\right)^3, \quad \frac{R}{a} \leqq \frac{1}{2}. \qquad (7)$$

Nach dieser Beziehung ist die Kurve in Abb. 2 gezeichnet. Man erkennt, daß die Abweichung von der Geraden wieder oberhalb etwa 30 % einsetzt und man auch noch bei etwas höheren $\varepsilon_R$-Werten ohne großen Fehler mit dem einfachen, aus Gleichung (60:5c) folgenden Ausdruck $\varepsilon_R = \frac{3}{2}\frac{R}{a}$ rechnen kann. Die Gültigkeitsgrenze der Gleichung (7) liegt, wie man sieht, bei rund 60 %. Da ein Würfel zu 100 % emanieren muß, wenn die Rückstoßreichweite gleich der Würfeldiagonalen, also $R/a = \sqrt{3}$ geworden ist, wird man etwa in der Weise, wie es in Abb. 2 geschehen ist, die berechnete Kurve extrapolieren können. Analog zu Gleichung (4) folgt aus Gleichung (7):

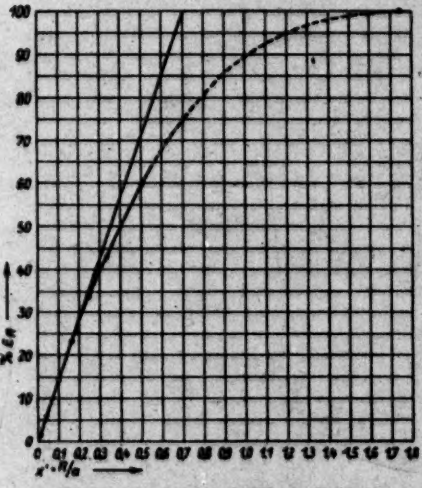



Abb. 2. Das Rückstoß-EV als Funktion von $x' = R/a$ (würfelförmige Körner).

$$O_s = 720 \cdot 10^4 \cdot \frac{x'}{A}\ \mathrm{cm^2/g}, \quad \text{wobei} \quad x' = \frac{R}{a}. \qquad (8)$$

Zusammenfassend ergibt sich: Die Gleichungen (7) und (8) liefern für etwa $\varepsilon_R < 35\,\%$ für die spezifische Oberfläche der Substanz

(identische) Werte, die der wahren Form der Teilchen entsprechen. Auch noch für $\varepsilon_k$-Werte bis zu etwa 50%, d. h. in der überwiegenden Mehrzahl der vorkommenden Fälle, ist man praktisch unabhängig von der Teilchenform. Ob man bei höherem $\varepsilon_R$ mit kugelförmigen Teilchen [Gleichungen (2) und (4)] oder mit Würfeln [Gleichungen (7) und (8)] rechnet, ist im Grunde belanglos, hier erhält man in jedem Falle nur Näherungswerte.

### b) Die Vernachlässigbarkeit des direkten Rückstoßanteils am EV ($\varepsilon_{Rd}$) beim Zusammenwirken von Körnern.

Wir gehen nun zur Betrachtung eines Pulvers aus einer Vielzahl von Körnern oder poröser Substanzen über. Aus Gleichung (2) ersieht man, daß bereits für ein Korn von $^1/_{10}$ mm Radius das Rückstoß-EV sehr klein, z. B. für $R = 3 \cdot 10^{-6}$ cm: $\varepsilon_R = 0{\cdot}02\,\%$ und im allgemeinen nicht mehr meßbar[8]) wird. Erst bei sehr viel kleineren Radien nimmt das EV höhere Werte an, bis schließlich für $2\,r_0 \leqq R$ jedes Emanationsatom durch Rückstoß das Korn verläßt. Nun werden aber im allgemeinen bei Teilchen $< {}^1/_{10}$ mm nicht einzelne Körner untersucht, sondern ein diskret- oder kompakt-disperses Haufwerk von Teilchen. In diesem Fall ändert sich die Sachlage von Grund auf. Die Rückstoßreichweite von *Rn* in Luft beträgt $0{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ cm, die von *Tn* und *An* rund $0{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$ cm [vgl. (60)]. Als freie Oberfläche in bezug auf die Rückstoßatome können also nur diejenigen Flächen gelten, denen in einem Abstand von weniger als $10^{-2}$ cm keine andere Fläche (zweites Korn bzw. gegenüberliegende Porenwandung) gegenüberliegt[9]). Da in einem Pulver der mittlere Zwischenraum zwischen den Körnern größenordnungsmäßig gleich dem Korndurchmesser sein wird, bedeutet dies, daß das Rückstoß-EV nicht

---

[8]) Der Wert des kleinsten noch meßbaren EV ist praktisch allein begrenzt durch die Menge radioaktiver Substanz, die für die Indizierung zur Verfügung steht (vgl. die Angaben über die notwendigen Aktivitätsmengen in I). Die Bestimmung des Rückstoß-EV ist zu kleinen Werten weiterhin durch die Bedingung begrenzt, daß $\varepsilon_R$ neben $\varepsilon_D$ nicht zu klein werden darf. Für $r_0 = 10^{-2}$ cm und einen normalen mittleren Diffusionskoeffizienten von $10^{-10}$ cm²/sec und bei Messung mit *Rn* ($\lambda = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$) folgt: $\varepsilon_R = 0{\cdot}02\,\%$ (siehe oben) und $\varepsilon_D = \dfrac{3}{y} = \dfrac{3 \cdot \sqrt{D}}{r_0 \cdot \sqrt{\lambda}} = 0{\cdot}2\,\%$, für Messungen mit *Tn* ($\lambda = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$) $\varepsilon_D = 0{\cdot}003\,\%$.

[9]) Es sei hier angemerkt, daß die Formulierung in (60), S. 191: „Ist dagegen $R < S$, so gelangt das Teilchen unter keinen Umständen bis zum nächsten Korn", nicht ganz einwandfrei ist, da $S$ einen mittleren Weg darstellt.

sehr viel über 0·02% (wie oben für $r_0 = 10^{-2}$ cm errechnet) ansteigen kann, da bei kleineren Körnern und dementsprechend kleineren Zwischenräumen die Rückstoßteilchen wieder in ein zweites Korn (bzw. die gegenüberliegende Porenwandung) hineingeschossen werden.

Natürlich endet auch bei engeren Poren als $10^{-2}$ cm ein gewisser Teil der Rückstoßatome in den Poren, da ja die Rückstoßatome aus allen möglichen Tiefen kommen. Eine genauere Betrachtung dieses Effektes [(60), S. 189 ff.] zeigt, daß beim Zusammenwirken vieler Körner das EV unabhängig von der Korngröße und dafür proportional dem spezifischen Hohlraumvolumen[10]) wird. Im folgenden soll der Bruchteil der Emanationsatome, deren Rückstoßbahn in den gasgefüllten offenen Poren endet, zuzüglich dem Teil, der durch Rückstoß aus der freien Oberfläche direkt in den umgebenden Gasraum gelangt, mit $\varepsilon_{Rd}$, d. h. „direkter Rückstoßanteil", bezeichnet werden. Der Sinn und Zweck dieser Bezeichnungsweise wird weiter unten deutlich werden.

Die in (60) abgeleitete Beziehung für $\varepsilon_{Rd}$ läßt sich in folgender Form schreiben[11]):

$$\varepsilon_{Rd} = \frac{3}{4} \cdot z \cdot \frac{\bar{A}}{\bar{A}_P} \cdot \varrho_P \cdot \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{\varrho} \right). \tag{9}$$

$\varrho$ = Dichte, $s$ = Schüttdichte. Der Index $P$ bedeutet Poren, für Luft ist also $\bar{A}_P = 14{\cdot}5$ und $\varrho_P = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$. $z$ ist ein Faktor, der von der Packung der Körner abhängt[12]) und einen Wert nahe bei 2 hat. Selbst bei einem Hohlraumvolumen von 5 cm³ je Gramm Substanz, was — z. B. bei einem Körper der Dichte 3 — der sehr großen Porosität von 94% entspricht[13]), kann nach Gleichung (9) der Anteil der inneren Oberfläche erst ein $\varepsilon_{Rd}$ von 1% verursachen[14]):

$$\varepsilon_{Rd} = 1{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \approx 1\%.$$

Normalerweise, bei kleineren Porositäten, wird der Bruchteil der Atome, der in den luftgefüllten Poren endet, noch viel kleiner sein. Es folgt somit, daß der direkte Rückstoßanteil in Kornhaufwerken oder porösen Systemen keine Rolle spielt, insbesondere müssen größere EV-Werte als 1% durch einen entsprechenden Dif-

[10]) Das spezifische Hohlraumvolumen ist definiert als: spezifisches Schüttvolumen − spezifisches Volumen, also $(1/s - 1/\varrho)$, wobei $s$ = Schüttdichte. [11]) Vgl. Gleichung (60: 21). Diese wurde etwas umgeformt: $z' = V_H/V$ ($V_H$ = Hohlraumvolumen, $V$ = Volumen der porenfreien Substanz), also $V_H/V \cdot \varrho = (1/s - 1/\varrho)$. [12]) $z$ wird durch Gleichung (60: 18) definiert. [13]) Aus $(1/s - 1/\varrho) = 5$ folgt (mit $\varrho = 3$) $s = 0{\cdot}19$, also die Schüttporosität (das Volumen der Poren und Zwischenräume je Volumeneinheit) $W = (1 - s/\varrho) = 0{\cdot}94$. [14]) Der Faktor $\bar{A}/\bar{A}_P \approx 1$ gesetzt; vgl. die Berechnung von $\bar{A}$ in II.

fusionsanteil zustandekommen. Dies ist die notwendige Konsequenz der bisherigen Betrachtungen. Bei der Durchführung dieser Folgerung kommt man aber zunächst in Widerspruch mit experimentellen Tatsachen, wie im folgenden zu zeigen ist.

Der Geltungsbereich der Überlegungen, die zu Gleichung (9) führten, war in (60) durch die Forderung: $2r_0 \geqq R$ begrenzt worden. Werden nun die einzelnen kompakten Bereiche kleiner als die Rückstoßreichweite, so kann das Rückstoßatom mehrere solcher Bereiche auf seiner Bahn durchdringen, und man könnte vermuten, daß dann der Rückstoßanteil von dieser inneren Oberfläche wesentlich größer als 1% werden kann. Dies wird aber deshalb nicht der Fall sein, weil die Reichweite in Luft rund um den Faktor 1000 größer ist als in fester Substanz, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Rückstoßatome immer, auch nach Durchfliegen mehrerer Poren, schließlich doch in fester Substanz enden werden (wenn sie nicht in eine Pore oder einen Zwischenraum von mehr als $10^{-3}$ cm Weite gelangen). Auch für ein Pulver aus beliebig kleinen Einzelteilchen oder für ein hochporöses System behalten also die Überlegungen und die Gleichung (9) ihre Gültigkeit.

### c) Widersprüche mit den experimentellen Tatsachen.

Betrachten wir einige Ergebnisse von EV-Bestimmungen mittels zweier Emanationen. Für $BaCO_3$ z. B. wurde bei Thoronmessungen ein EV von 3·8%, bei Radonmessungen ein EV von 4·8% gefunden[15]). Diese EV-Werte sind deutlich größer als 1% und wären nach dem vorangehenden im wesentlichen als Diffusionsanteil zu deuten. Nun müssen sich aber ganz sicher die $\varepsilon_D$-Werte von Radon und Thoron umgekehrt verhalten wie die Wurzeln aus den Zerfallskonstanten der beiden Emanationen („Wurzelbeziehung"), d. h. das Diffusions-EV sollte mit Radon gemessen rund 78 mal größer sein als mit Thoron gemessen[16]), eine Forderung, die mit dem experimentellen Befund in offensichtlichem Widerspruch steht. Noch deutlicher wird der Gegensatz zwischen Erwartung und Experiment bei folgenden Beispielen. Bei einem Bayerit [$\gamma'$-$Al(OH)_3$] wurde gemessen[17]): $\varepsilon_{Tn} = 33{\cdot}8\%$ und $\varepsilon_{Rn} = 61{\cdot}8\%$; bei einem Böhmit ($\gamma$-$AlOOH$): $\varepsilon_{Tn} = 33{\cdot}8\%$ und $\varepsilon_{Rn} = 80{\cdot}7\%$. In diesen Fällen müßte das Radon immer hundertprozentig entweichen können, wenn wirklich das gemessene Thoron-EV auf Diffusion beruht[18]). Schon diese

[15]) Vgl. (60), S. 195. [16]) Vgl. (60), S. 185. [17]) Vgl. K. E. Zimens (72), S. 218. [18]) Bei den hohen $\varepsilon_D$-Werten gilt nicht mehr Gleichung (60: 15b), sondern die Gleichungen (60: 15a) oder (60: 15), so daß zwar nicht mehr der Faktor 78 zwischen dem $\varepsilon_{D,Rn}$ und dem $\varepsilon_{D,Tn}$ gilt (der Faktor, um den das $\varepsilon_{D,Rn}$ größer als das $\varepsilon_{D,Tn}$ ist, wird — da das Radon-EV ja nicht über 100% ansteigen kann — mit wachsendem Thoron-EV immer kleiner, bis er schließlich für ein $\varepsilon_{D,Tn}$ von 100% gleich 1 ist), jedoch müßte in jedem Falle das $\varepsilon_{D,Rn}$ 100% betragen.

wenigen Beispiele zeigen, daß offensichtlich die bisherigen Überlegungen noch wesentlich modifiziert oder erweitert werden müssen.

Bereits früher wurde nun nach einer Erklärung für diese Widersprüche gesucht. Auf Grund einer Betrachtung über den „Trichtereffekt" (also das Erschmelzen eines Schußkanals durch das Rückstoßteilchen) und von Versuchen an gepreßten Pastillen wurde in (60) folgende Deutung vorgeschlagen: Die Porensubstanz besitzt infolge Anwesenheit von Verunreinigungen, Wasser oder amorphen Beimengungen eine stärkere Bremskraft als Luft, so daß die Rückstoßatome in den Poren beträchtlich abgebremst werden, andererseits aber doch nach Verlust ihrer Rückstoßenergie durch Diffusion hinreichend schnell aus den Poren herauskommen können. An Stelle von $\varrho_P = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ tritt dann in Gleichung (9) ein größerer Wert, womit auch größere Rückstoß-EV verständlich werden.

Schon damals wurde dieser Deutung aber hinzugefügt: „Ob noch eine plausiblere Erklärung für diesen Befund gefunden werden kann, sei dahingestellt", und tatsächlich wird die vorgeschlagene Deutung bei EV-Werten von 30% und mehr (Thoronmessung bei Raumtemperatur), wie sie in der Zwischenzeit beobachtet wurden, offensichtlich unzureichend. Das Problem wurde daher noch einmal aufgenommen.

### 2. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen.

#### a) Die Annahme von Teilbereichen im Festkörper mit großer Diffusionskonstante.

Der wesentlichste neue Gesichtspunkt, der sich als Konsequenz der bisherigen Betrachtungen darbietet, ist der, daß das gemessene EV im Falle des Zusammenwirkens vieler Körner zwar praktisch allein durch Diffusion zustandekommt, daß aber dieses Diffusions-EV noch komplex ist: Aus einem Teil der Substanz können die Emanationsatome offenbar so schnell herausdiffundieren, daß alle Atome vor weiterem Zerfall entweichen (also in diesen Bereichen $\varepsilon_D = 100\%$ ist), während aus dem übrigen Teil des Festkörpers die Edelgasatome nur so langsam diffundieren können, daß ein kleinerer oder größerer Teil von ihnen auf dem Wege zerfällt.

*Die Lösung der bisherigen Widersprüche.*

Man sieht leicht ein, daß diese Vorstellung tatsächlich geeignet ist, die oben aufgezeigten Widersprüche zu lösen: Für die Teilbereiche

mit einem $\varepsilon_D = 100\,\%$ kann bei Messung mit zwei Emanationen, z. B. mit *Tn* und *Rn*, trotz der längeren Halbwertszeit des *Rn* kein Unterschied auftreten, d. h. die EV-Werte stehen nicht mehr, wie für kleinere Werte des $\varepsilon_D$ erforderlich, in dem durch die „Wurzelbeziehungen" [Gleichung (60: 15) bis (60: 15 b)] gegebenen Verhältnis[19]). Man sieht auch sofort, warum die Betonung auf das Wort Teilbereiche gelegt wird: Wären es nicht nur Teile des Festkörpers, so müßte ja das EV tatsächlich 100 % betragen, so aber setzt sich das gemessene EV aus zwei Anteilen zusammen: Erstens aus dem für beide Emanationen gleich großen[20]) Anteil, der aus den Teilbereichen mit großer Diffusionskonstante stammt, und zweitens aus dem Anteil, der aus den übrigen Teilen durch langsamere Diffusion entweicht, wobei dann, bei Messung mit zwei Emanationen, von der kürzerlebigen auf dem Wege ein größerer Bruchteil zerfällt als von der längerlebigen und infolgedessen das Mengenverhältnis der beiden Emanationen der „Wurzelbeziehung" entsprechen muß. Das Ergebnis einer EV-Bestimmung, die z. B. $\varepsilon_{Tn} = 10\,\%$ und $\varepsilon_{Rn} = 25\,\%$ liefert, wäre somit in folgender Weise zu verstehen (bei Vernachlässigung des direkten Rückstoßanteils):

| | $\varepsilon_{Tn}$ | $\varepsilon_{Rn}$ |
|---|---|---|
| $\varepsilon_{D,100}$: | 9·8 | 9·8 |
| $\varepsilon_D$: | 0·2 | 15·2 |
| EV: | 10 % | 25 % |

wobei also mit $\varepsilon_{D,100}$ der aus den Teilbereichen mit $\varepsilon_D = 100\,\%$ stammende Anteil bezeichnet ist. Die $\varepsilon_D$-Werte stehen jetzt im richtigen, durch die Wurzelbeziehung geforderten Verhältnis.

Die bisherige Betrachtung zeigt allein, daß die experimentellen Ergebnisse sich rein formal derartig deuten lassen, gibt aber noch keine tiefere Begründung für die entwickelte Vorstellung. Eine solche läßt sich nun aber tatsächlich erbringen, womit aus der formalen Deutung eine mit großer Wahrscheinlichkeit zutreffende Beschreibung des wirklichen Vorganges wird.

### *Der indirekte Rückstoßanteil* $\varepsilon_{Ri}$.

Damit die Bedingung der hinreichend schnellen Diffusion in den Teilbereichen erfüllt ist, muß die Diffusionszeit klein gegen die

[19]) Im Grunde ist kein Widerspruch mit der Gleichung (60: 15) vorhanden, da ja auch aus dieser Gleichung für ein $\varepsilon_D$ von 100 % der Faktor 1 für das Verhältnis der $\varepsilon_D$-Werte zweier Emanationen resultiert; vgl. auch Anm. 18. [20]) In zweiter Näherung trifft dies nicht mehr zu, worauf S. 30 ff. eingegangen wird.

mittlere Lebensdauer ($\tau$) der verwendeten Emanationsatome sein[21]), also:

$$t_D \approx \frac{L^2}{D} < \tau$$

oder

$$D > \frac{1}{\tau} \cdot L^2 = \lambda \cdot L^2. \tag{10}$$

$L$ = Diffusionsweg oder speziell die Porenlänge.

Man überlegt zunächst sehr einfach, daß in mit Luft gefüllten Poren, selbst in solchen molekularer Dimensionen, die Diffusion hinreichend schnell verläuft: Bei der Diffusion in engen Poren ($r_P < 10^{-5}$ cm) gilt nach KNUDSEN:

$$D = \frac{2}{3} r_P \cdot \bar{u}, \tag{11}$$

wobei $r_P$ = Porenradius und $\bar{u} = \sqrt{8RT/\pi M}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit ist; letztere ist von der Größenordnung $10^4$ cm/sec. Aus (10) und (11) folgt somit:

$$r_P > 10^{-4} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot L^2 \text{ cm}. \tag{12}$$

Selbst bei einem Diffusionsweg von einigen mm ist somit die Diffusion von $An$ und erst recht die der längerlebigen Emanationen in Poren bis herab zu solchen von $10^{-6}$ cm Weite hinreichend schnell.

Wesentlicher noch ist folgendes: Hat man einen Diffusionsweg von der Länge der Rückstoßreichweite ($\approx 3 \cdot 10^{-6}$ cm), so folgt nach Gleichung (10), daß selbst bei relativ kleinen Diffusionskonstanten, nämlich etwa $10^{-11}$ für $An$, $10^{-12}$ für $Tn$ und $10^{-16}$ cm²/sec für $Rn$, die Diffusion noch so hinreichend schnell vor sich geht, daß alle Emanationsatome entweichen können. Nun liegen die Diffusionskonstanten, mit denen bei einer Diffusion im festen Zustand zu rechnen ist, normalerweise noch etwas niedriger, zumindest als die eben genannten charakteristischen Diffusionskonstanten für $Tn$ und $An$[22]), jedoch erscheint jetzt der bereits in (60) behandelte „Trichtereffekt", d. h. das Erschmelzen eines Schußkanals durch das Rückstoßatom, im neuen Licht: Zwar wurde früher gezeigt, daß das Wiederfestwerden des geschmolzenen Trichters sehr viel rascher vor sich geht, als ein Herausdiffundieren des Emanationsatoms aus der Schmelze möglich ist, es erscheint jedoch durchaus denkbar und plausibel, daß der

[21]) Die „mittlere Lebensdauer" ist definiert als der Reziprokwert der Zerfallskonstanten, unterscheidet sich also von der Halbwertszeit um den Faktor $1/\ln 2 = 1{\cdot}44$. $\tau$ für $An = 5{\cdot}7$ sec, für $Tn = 79$ sec und für $Rn = 4{\cdot}76 \cdot 10^5$ sec $= 5{\cdot}5$ Tage.

[22]) Normale, d. h. häufige Werte von $D$ für eine Diffusion in Festkörpern bei Raumtemperatur sind $10^{-16}$ und $10^{-17}$ cm²/sec.

Trichter zunächst in einem quasiamorphen, zumindest in einem stark gestörten Zustand zurückbleibt, in welchem die Diffusion des Edelgasatoms mit einer sehr viel größeren Diffusionskonstante als im ungestörten Gitterbereich vor sich gehen kann.

Wir kommen damit zu folgendem Bild: Ein Emanationsatom, das auf seiner Rückstoßbahn eine offene Pore durchfliegt, kann aus dem Schußkanal (dessen Tiefe maximal gleich $R$ ist) zurück in die Pore und aus dieser an die freie Oberfläche in so hinreichend kurzer Zeit diffundieren, daß die Bedingung der Gleichung (10) erfüllt ist. Hiernach werden also als die „Teilbereiche im Festkörper mit großer Diffusionskonstante" die an Poren grenzenden Rückstoßtrichter angesehen! Das auf S. 11 angeführte Beispiel ist jetzt also folgendermaßen zu interpretieren: 9·8% der Emanationsatome treten aus inneren Oberflächen aus, und ihre Diffusionszeit bis in den freien Gasraum ist daher so kurz, daß kein merklicher Bruchteil auf dem Wege zerfällt (das $\varepsilon_D$ dieser Bereiche ist somit gleich 100%). Bei den übrigen 90·2% der vorhandenen Emanationsatome hat der Rückstoßschußkanal keine offene Pore gekreuzt, diese können also nur durch Bereiche ungestörter Gittersubstanz hindurch, innerhalb längerer Zeiten, als nach Gleichung (10) zu fordern ist, herausdiffundieren. Dementsprechend zerfällt von der kürzerlebigen Emanation auf dem Wege ein meßbar größerer Bruchteil als von der längerlebigen, und damit stehen die von *Tn* bzw. *Rn* entweichenden Mengen in dem durch die „Wurzelbeziehung" geforderten Verhältnis. Da zwischen den durch schnelle Diffusion aus den Rückstoßtrichtern entweichenden Emanationsatomen und den durch Rückstoß direkt in den freien Gasraum gelangenden (deren oft zu vernachlässigender Anteil oben [S. 8] mit $\varepsilon_{Ri}$ bezeichnet wurde) experimentell nicht unterschieden werden kann, bezeichnen wir den Anteil $\varepsilon_{D,100}$ im folgenden mit „indirekter Rückstoßanteil" oder $\varepsilon_{Ri}$.

Es sei noch, um einem leicht möglichen Mißverständnis vorzubeugen, folgendes angemerkt: Der aufgezeigte Widerspruch mit der „Wurzelbeziehung" (z. B. bei einem $\varepsilon_{Tn}=10\%$ und $\varepsilon_{Rn}=25\%$) kann nicht gedeutet werden allein durch den Umstand, daß der Diffusionsweg der in ein zweites Korn bzw. die gegenüberliegende Porenwandung eingedrungenen Rückstoßatome so klein ist. Betrachtet man alle Emanationsatome einmal erst vom Endpunkt ihrer Rückstoßbahn ab, so wird man sie, vorausgesetzt, daß die Muttersubstanz homogen verteilt ist, auch wieder gleichmäßig verteilt vorfinden. Daß die nahe

den inneren Oberflächen befindlichen Emanationsatome nun unter Umständen einen sehr kurzen Diffusionsweg haben, ist aber bereits in den Formeln für $\varepsilon_D$ [Gleichung (60:15) bis (60:15b)] berücksichtigt, da ja über alle Entfernungen von Null bis zum Kornmittelpunkt integriert wurde. Ist daher die Diffusionskonstante im Rückstoßtrichter gleich der im übrigen Gitter, so müssen die mit zwei Emanationen gemessenen EV in dem durch die „Wurzelbeziehung" gegebenen Verhältnis stehen. Tun sie das nicht, so muß geschlossen werden, daß bestimmte Teilbereiche der Substanz einen größeren Fehlbau (höhere Fremddiffusionskonstante) aufweisen.

Werden die Einzelkörner bzw. die kompakten Bereiche des dispersen Systems kleiner als $10^{-5}$ bis $10^{-6}$ cm, so werden praktisch alle Rückstoßatome auf ihrer Bahn eine Pore kreuzen müssen und damit als $\varepsilon_{Ri}$ gemessen werden. So wird es auch verständlich, wie das extrem hohe EV der sogenannten „hochemanierenden Präparate" zustandekommt, bei denen selbst mit Thoron EV-Werte bei Raumtemperatur bis zu 90% erreicht werden konnten[23]).

*Zusammenstellung der Begriffe und Bezeichnungen.*

Wir stellen die Definitionen und Bezeichnungen für die verschiedenen Anteile am EV im Falle disperser Systeme noch einmal zusammen:

1. $\varepsilon_{Rd}$: „direkter Rückstoßanteil am EV"; dies ist der Bruchteil der Emanationsatome, deren Rückstoßbahn direkt im freien Gasraum oder im gasgefüllten offenen Porenraum endet. Für $\varepsilon_{Rd}$ gilt die Gleichung (2); es wird fast immer kleiner als 1% sein und kann daher bei vielen Betrachtungen vernachlässigt werden.
2. $\varepsilon_{Ri}$: „indirekter Rückstoßanteil am EV"; dies ist der Bruchteil der Emanationsatome, deren Rückstoßbahn in solchen Bereichen des dispersen Systems endet, aus denen eine so hinreichend schnelle Diffusion in den freien Gasraum möglich ist, daß praktisch kein Zerfall eintritt, also die Bedingung der Gleichung (10) erfüllt ist. Als diese Bereiche werden die an Poren grenzenden Rückstoßtrichter angesehen. Wie sich im folgenden zeigen wird, können aber unter Umständen auch andere Störbereiche im Festkörper ein $\varepsilon_D$ von 100% besitzen und zur Erklärung für den $\varepsilon_{Ri}$-Anteil herangezogen werden.

[23]) Vgl. O. Hahn und I. Heidenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 284; O. Erbacher und H. Käding, Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 439.

3. $\varepsilon_R = \varepsilon_{Rd} + \varepsilon_{Ri}$. Wir bezeichnen die Summe aus $\varepsilon_{Rd}$ und $\varepsilon_{Ri}$ mit $\varepsilon_R$, d. h. „Rückstoßanteil am EV" (Rückstoß-EV) oder auch „Oberflächenanteil am EV". Dadurch wird insbesondere die Kontinuität mit der Bezeichnungsweise in den vorangehenden Arbeiten gewahrt, in denen immer nur von der Summe, also dem $\varepsilon_R$, gesprochen wurde.

4. $\varepsilon_D$: „Diffusionsanteil am EV" (Diffusions-EV); dies ist der Bruchteil der Emanationsatome, deren Rückstoßbahn in solchen Bereichen des dispersen Systems endet, daß bei der Diffusion bis in den freien Gasraum ein größerer oder kleinerer Teil der Emanationsatome auf dem Wege zerfällt. In die Gleichungen für $\varepsilon_D$ geht infolgedessen als charakteristische Größe die Zerfallskonstante ein [(60), S. 185].

Schließlich sei noch folgendes dargelegt: Durch die „Störtrichter" in Verbindung mit den Überlegungen über die Diffusionszeit der Emanationsatome (S. 12) lassen sich, wie gezeigt wurde, die bisherigen Widersprüche klären und der Vorgang der Emanationsabgabe auch beim Zusammenwirken vieler Körner verständlich machen. Es kann und braucht deswegen aber nicht ausgeschlossen zu werden, daß auch der früher zur Erklärung herangezogene Effekt: Herabsetzung der Rückstoßreichweite in den Poren durch eine größere Dichte der Porensubstanz, in dem einen oder anderen System eine Rolle spielt[24]). Z. B. seien in einem porösen System alle Poren mit Wasser gefüllt. (Für Wasser ist $\bar{A} = 8{\cdot}3$ und $\varrho = 1$.) Sei z. B. das mittlere Atomgewicht der Substanz $\bar{A} = 18$ und $\varrho = 5$ (Werte, wie sie für $Fe_2O_3$ zutreffen) und schließlich die Porosität gleich 50% (d. h. bei $\varrho = 5$, $s = 2{\cdot}5$), so wird nach Gleichung (9):

$$\varepsilon_{Rd} \approx 1{\cdot}5 \cdot \frac{18}{8{\cdot}3} \cdot 1 \cdot 0{\cdot}2 = 65\,\%.$$

Hieraus ersieht man, daß auch beliebig größere Werte als 1% nach Gleichung (9) zustande kommen können, falls die Poren (oder ein Teil von ihnen) statt mit einem Gas mit Stoffen größerer Dichte gefüllt sind. Es ist aber sofort hinzuzusetzen, daß es sich dann sinngemäß und unseren Definitionen entsprechend nicht mehr um einen

[24]) Im Grunde ist diese Vorstellung der neuen gar nicht so fremd, da es sich in beiden Fällen um die Annahme von Substanzbereichen handelt, in denen das Herausdiffundieren der Emanationsatome nach Ablauf des Rückstoßes sehr schnell vor sich gehen kann.

direkten Rückstoßanteil handelt. Vielmehr müssen ja die in den mit Wasser gefüllten Poren endenden Rückstoßatome nun durch das Wasser mit sehr viel kleinerer Diffusionskonstante als bei der Diffusion in mit Luft gefüllten Poren herausdiffundieren. In Wasser beträgt die Diffusionskonstante der Edelgase rund $10^{-5}$ cm²/sec (siehe S. 46, Anm. 64); entsprechend Gleichung (10) wird also z. B. *Tn* noch praktisch restlos entweichen können, wenn die Porenlänge $L < 0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ cm ist. In diesem Falle werden die Emanationsatome noch als $\varepsilon_{Ri}$ gemessen; werden die Poren länger, so zerfällt ein gewisser Bruchteil auf dem Wege bis in den freien Gasraum, und wir haben mit einem Diffusions-EV ($\varepsilon_D$) aus den wassergefüllten Poren zu rechnen.

Man ersieht hieraus deutlich, daß die Übergänge zwischen den verschiedenen „Anteilen am EV" fließend sind; die eingeführten Begriffe $\varepsilon_{Rü}$, $\varepsilon_{Ri}$ und $\varepsilon_D$ stellen die typischen und wesentlichen Grenzfälle dar, zwischen denen aber keine völlig scharfen Abgrenzungen zu ziehen sind.

*Zur Deutung der EV-Änderungen bei Wasserbeladung.*

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Überlegungen soll noch kurz auf einen häufig beobachteten und diskutierten Effekt eingegangen werden, nämlich den Einfluß der Wasserbeladung (Adsorption, Kapillarkondensation, Absorption) auf das EV eines Präparates. Derartige Beobachtungen wurden erstmals von Hahn und Biltz (4) und von Müller (9), später von vielen anderen Autoren gemacht: Graue (11), Francis (13), Mumbrauer (35), Jagitsch (50), Götte (54), Fricke und Bückmann (64), Schröder (78) u. a. In den meisten Fällen wurde mit *Tn*, in einigen Fällen auch mit *Rn* gemessen und dabei sowohl Erhöhungen wie Erniedrigungen des EV bei Wasserbeladung beobachtet. Zur Deutung der Befunde wurden sehr verschiedene Vorstellungen entwickelt; so wurde z. B. Wasserhautbildung unter Umkristallisation der Oberfläche angenommen (Müller bei $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) oder Mitreißen von Emanation bei Wasseraustritt (Müller bei Zeolithen) oder „Auseinanderdrängung der Teilchen" bzw. „Auflockerung der Sekundärstruktur" (Mumbrauer, Fricke-Bückmann). Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß man häufig ohne derartige Annahmen auskommen wird und die Effekte bei Wasserbeladung disperser Systeme — wenn nicht durch die schon in I, S. 25, diskutierte Adsorptionsverdrängung — durch Veränderungen

des $\varepsilon_{Ri}$, d. h. der zugänglichen inneren Oberfläche, sehr einfach wird deuten können. Wie die Betrachtungen auf S. 15 zeigten, kann durch kapillarkondensiertes oder adsorbiertes Wasser das $\varepsilon_{Ri}$ wesentlich beeinflußt werden, und zwar kann, je nach den vorliegenden Bedingungen (Porenweite, Porenlänge, Dicke der Wasserhaut usw.) das EV größer oder kleiner werden. Dabei wird auch die Lebensdauer der Emanation eine wichtige Rolle spielen. Vom Verfasser wurde z. B. beobachtet, daß bei einem $Fe_2O_3$-Präparat durch Überleiten eines trocknenden Stickstoffstromes das EV ($Tn$) sich verringerte (vermutlich infolge zunehmender Adsorption), das EV ($An$) dagegen stark anstieg (vermutlich, weil hier in mit Wasser gefüllten engen Poren das $An$ zu langsam diffundiert, um noch als $\varepsilon_{Ri}$ gemessen werden zu können).

Das im Absatz a gezeichnete Bild muß nun noch in einiger Hinsicht geprüft und ergänzt werden.

### b) Die Möglichkeit einer Diffusion aus den Rückstoßtrichtern in die umgebenden ungestörten Substanzbereiche.

Es ist die Frage zu diskutieren, wieweit die Möglichkeit besteht, daß das am Endpunkt seines Rückstoßtrichters befindliche Emanationsatom, statt rückwärts in die Poren, in die umgebenden festen ungestörten Substanzbereiche hineindiffundiert, wodurch es für den Oberflächenanteil ausfallen würde. Man kann, statt das Verhalten eines einzelnen Emanationsatoms zu untersuchen, hier folgendes Ersatzproblem behandeln. Gegeben sei eine Konzentrationsverteilung, wie in Abb. 3 dargestellt: Ein Raum mit der Anfangskonzentration $c_0$ und einer Diffusionskonstante $D'$; an der Stelle $x=0$ (Porenwandung) wird die Konzentration auch für $t>0$ dauernd auf Null gehalten; an der Stelle $x=R$ springt die Diffusionskonstante unstetig auf den kleineren Wert $D''$. Unzweifelhaft besteht dann zunächst auch nach rechts, über $R$ hinaus, ein Konzentrationsgefälle und dementsprechend ein Diffusionsstrom. Schließlich wird aber auch die nach rechts diffundierte Menge wieder zurückdiffundieren, da für große Zeiten $c=0$ wird, d. h. alles durch den Querschnitt an der Stelle $x=0$ herausdiffundiert ist. Die Frage lautet dann: In welcher Zeit sinkt $c_0$ auf Null, und ist diese Zeit hinreichend

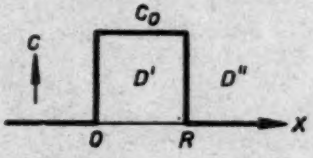


Abb. 3. Schema der Konzentrationsverteilung beim Rückstoßeffekt.

klein gegenüber der mittleren Lebensdauer der Emanationsatome? Es genügt, für die Beantwortung dieser Frage ein Teilproblem zu lösen, nämlich das folgende: Betrachtet man nur die Stelle $x=R$ in der Abb. 3, wobei nach links ein unendlich ausgedehnter Halbraum gedacht ist, so gilt zur Zeit Null: $c=c_0$ für $x<R$ und $c=0$ für $x>R$. Aus

$$\frac{dc}{dt}=D'\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \frac{dc}{dt}=D''\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

kann mittels der vorgegebenen Grenzbedingungen die Konzentration explizit als Funktion von $x$ und $t$ berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} c&=c_0\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D''}}-\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D''}}\cdot\Phi\left(\frac{x-R}{2\sqrt{D't}}\right) \text{ für } x<R,\\ c&=c_0\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D''}}-\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D''}}\cdot\Phi\left(\frac{x-R}{2\sqrt{D''t}}\right) \text{ für } x>R. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Speziell für $x=R$ wird somit:

$$c_{(x=R)}=c_0\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D''}} \tag{14}$$

oder für $D'\gg D''$:

$$c_{(x=R)}\approx c_0,$$

im Gegensatz zu dem Fall: $D'=D''$, bei dem im stationären Zustand natürlich $c_{(x=R)}=c_0/2$ ist. Damit ist bewiesen, daß ein merklicher Verlust an Emanationsatomen durch Diffusion aus dem Trichter in die umgebende feste Substanz nicht eintritt. Wie Gleichung (14) zeigt, gehen in das Konzentrationsverhältnis $c/c_0$ allerdings nur die Wurzeln der Diffusionskonstanten ein. Ein eventueller Einfluß des Verteilungskoeffizienten für die Emanationsatome zwischen den beiden betrachteten Phasen kann die Sachlage sicher nur noch ungünstiger für das Eindringen in die ungestörten festen Bereiche gestalten.

### c) Die Frage der Konzentrationsabhängigkeit des EV.

Man könnte vermuten, daß infolge des Störtrichtereffektes eine Konzentrationsabhängigkeit des EV insofern auftritt, als nicht nur das den Trichter erzeugende Emanationsatom aus diesem schnell herausdiffundieren kann, sondern auch ein oder mehrere andere, die sich im Bereich des gebildeten Trichters befinden. Dies ist nun sicher nicht der Fall infolge der außerordentlichen Verdünnung, in welcher sich die Emanationsatome im Festkörper befinden.

Wie in I angegeben wurde, werden für eine Indizierung von 1 g Substanz etwa $^1/_{1000}$ mg *Ra* benötigt, d. h., ganz rund gerechnet,

daß immer auf $10^6$ Atome der Substanz ein *Ra*-Atom kommt. Mit $N$ Radiumatomen befinden sich nun etwa $N \cdot 10^{-6}$ Radonatome im radioaktiven Gleichgewicht[25]), somit kommt also erst auf $10^{11}$ Substanzatome, oder auf einen Würfel von rund 5000 Atomabständen Kantenlänge gleich etwa $10^{-4}$ cm $= 1\,\mu$, ein Radonatom[26]). Da der Rückstoßtrichter etwa $10^5$ Atome umfaßt[27]), müßte mehr als die $10^6$fache Menge Radium, d. h. über 1 g Radium, in die Substanz eingebaut werden, damit im Durchschnitt auf $10^5$ Substanzatome mehr als ein Radonatom kommt. Von einer Konzentrationsabhängigkeit des EV kann also keine Rede sein. (Anders wird es bei einem reinen Radiumsalz. Hier kommt tatsächlich gerade annähernd auf je $10^5$ Atome des Salzes ein Radonatom, so daß man schließen kann, daß ein reines Radiumsalz ein höheres EV haben wird als dasselbe Salz, falls es mit normalen Mengen Aktivität indiziert werden könnte.)

Die voranstehende Überlegung zeigt auch, daß bei Teilchen $< 1\,\mu$ und normaler Indizierung es vielfach der Fall sein wird, daß in einem Teil von ihnen überhaupt keine Emanationsatome vorhanden sind! Wenn das Verhalten dieser Teilchen sich von dem der anderen, welche Emanationsatome enthalten, nicht unterscheidet, was im allgemeinen anzunehmen ist, wird ihr Zustand (Oberfläche usw.) trotzdem durch die Bestimmung des EV (des Bruchteils der aus den indizierten Teilchen entweichenden Emanationsatome) ermittelt. Für anderweitige Betrachtungen dürfte es aber nützlich sein, die geringe Konzentration der Emanationsatome im Auge zu behalten. So ist hiernach zu folgern, daß alle solche Vorgänge, die nur kleine Teilbereiche der Substanz und insgesamt nur einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtatome erfassen (etwa eine beginnende Dissoziation), sich im EV gar nicht zum Ausdruck bringen können, da es mit abnehmender Größe und Zahl dieser Bereiche immer unwahrscheinlicher wird, daß Emanationsatome von dem Vorgang betroffen werden.

### d) Die Annahme von Störbereichen von der Herstellung her.

Die experimentelle Tatsache der hohen Rückstoß-EV-Werte kann grundsätzlich auch ohne Zuhilfenahme der Störtrichter in folgender

---

[25]) $N_{Rn} = N_{Ra} \cdot \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn}} = N_{Ra} \cdot \frac{1{\cdot}38 \cdot 10^{-11}}{2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}} = N_{Ra} \cdot 0{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$. [26]) Für Thoron ergibt sich sogar, daß erst auf $10^{13}$ Substanzatome, gleich einem Würfel von etwa 10 $\mu$ Kantenlänge, ein Thoronatom kommt. [27]) Vgl. S. Flügge, K. E. Zimens (60), S. 187.

Weise gedeutet werden. Anstatt die in Verbindung mit Poren stehenden Rückstoßtrichter als diejenigen Bereiche im Festkörper anzusehen, aus denen eine hinreichend schnelle Diffusion der Emanationsatome möglich ist, kann man folgern, daß gewisse Teilbereiche der festen Substanz von der Herstellung her einen so starken Fehlbau besitzen, daß in diesen Bereichen die Emanationsatome hinreichend schnell diffundieren können. Als hinreichende Bedingung für den Fehlbau ist dabei außer dem Zutreffen der durch Gleichung (10) ausgedrückten Bedingung nur zu fordern, daß diese fehlgebauten Bereiche in direkter Verbindung mit der freien Oberfläche oder einer offenen Pore stehen. Bei diesen „Fehlbaubereichen", wie sie im folgenden kurz genannt werden sollen, kann es sich entweder um die oberflächlich, d. h. den inneren Poren benachbart liegenden Regionen

Abb. 4. Schematischer Ausschnitt aus dem Korngefüge. Schraffiert: Störbereiche mit großer Fremddiffusionskonstante.

handeln, wie es Abb. 4a schematisch darstellt, oder es können einzelne stärker fehlgebaute Bereiche neben ungestörten existieren, wie es Abb. 4b andeutet. (Ob es sich bei den in Abb. 4 gezeichneten Zwischenräumen um Poren in einem zusammenhängenden Aggregat oder um Zwischenräume zwischen einzelnen Körnern in einem Haufwerk handelt, ist für die vorliegende Betrachtung gleichgültig.) Sollen im Falle b die Fehlbaubereiche größere Ausdehnung besitzen als die unter Umständen relativ dünnen Störschichten in a, so muß in ihnen die Diffusionskonstante nach Gleichung (10) noch dementsprechend größer als im Falle a sein. Eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen diesen beiden Fällen dürfte, da es sich auch im Falle b nur um relativ kleine Störbereiche handeln kann, kaum möglich und auch nicht notwendig sein. Wichtig ist nur, daß überhaupt derartige ungeordnetere Bereiche vorkommen können, und da nach allen Vorstellungen über den realen Festkörper durchaus damit zu rechnen ist, wird es notwendig, die Konsequenzen, die sich hieraus für die Oberflächenbestimmung ergeben, zu diskutieren.

Man sieht zunächst leicht ein, daß, wenn alle in den Fehlbaubereichen endenden Rückstoßatome hinreichend schnell herausdiffundieren können, dies nichts anderes bedeutet, als daß alle schraffierten Bereiche in Abb. 4 dem „Porenvolumen" zuzuschlagen sind, mit der Maßgabe, daß die Rückstoßatome in diesem „Porenvolumen" hinreichend stark abgebremst werden, was in allein mit Luft gefüllten Poren nicht der Fall ist. Man erkennt sofort, daß dieser Effekt auf dasselbe hinausläuft wie die frühere Annahme einer erhöhten Dichte der Porensubstanz (S. 10), nur daß jetzt eine genauere Vorstellung über die Ursache dieser erhöhten Dichte vorhanden ist. — Nun wirken die Fehlbaubereiche jedoch nicht nur als geeignete „Porensubstanz", sondern sie enthalten selbst von vornherein — im Gegensatz zu den wirklichen Poren — einen Teil der radioaktiven Atome. Betrachten wir die Emanationsatome erst vom Endpunkt ihrer Rückstoßbahn ab, so werden diese, eine statistisch gleichmäßige Verteilung der Muttersubstanz vorausgesetzt, sich ebenfalls wieder gleichmäßig verteilt vorfinden, d. h. auf eine bestimmte Zahl von Substanzatomen kommt, ohne große Schwankungen, jeweils ein Emanationsatom. (Die Menge der aus der freien Oberfläche austretenden und der in den luftgefüllten Poren endenden Emanationsatome ist ja nach vorangegangenen Überlegungen bei EV-Werten $>1\%$ vernachlässigbar klein.) Besteht daher die Substanz z. B. zu 10 Gew.-% aus den beschriebenen Fehlbaubereichen, so werden gerade 10% der vorhandenen Emanationsatome als $\varepsilon_{Ri}$ gemessen werden. Aus der Größe des gefundenen $\varepsilon_{Ri}$ kann somit auf den Anteil der in Fehlbaubereichen vorhandenen Atome und damit auf deren Ausdehnung geschlossen werden.

Eine nähere Aussage über die Art des Fehlbaus in den Störbereichen würde eine genauere Kenntnis der für die Diffusion der Emanationsatome wesentlichen Art von Fehlstellen voraussetzen. Darüber ist aber noch nichts Sicheres bekannt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es in erster Näherung gleichgültig erscheint, ob man vom Rückstoß herrührende oder von Natur vorhandene Störbereiche im Festkörper annimmt. Die wesentliche und beiden Annahmen gemeinsame Vorstellung ist die, daß im Festkörper bestimmte Teilbereiche mit wesentlich größerer Diffusionskonstante von den übrigen ungestörten Bereichen unterschieden werden müssen, wodurch dann das Auftreten eines indirekten Rückstoßanteils ($\varepsilon_{Ri}$) zu erklären ist. Vor allem führen beide Annahmen auch zu der Folgerung, daß die innere Oberfläche des dispersen

Systems bei Ermittlung der Oberflächengröße aus dem $\varepsilon_R$ erfaßt werden (weiteres S. 32ff.). — Die Rückstoßstörtrichter bieten allerdings, da sie ursächlich mit dem Emaniervorgang zusammenhängen, eine allgemeinere Verständnisgrundlage als die Vorstellung der Fehlbaubereiche, welche von System zu System in verschiedenem Ausmaß vorhanden und wirksam sein können, weshalb der Verfasser der Ansicht zuneigt, daß der Störtrichtereffekt in jedem Falle zu berücksichtigen ist.

Dafür, daß die Fehlbaubereiche zumindest eine Rolle spielen, wenn nicht unter Umständen sogar wesentlicher sind, sprechen andererseits folgende experimentelle Erfahrungen: Von GÖTTE (54) wurde beobachtet, daß beim Zumischen von kristallisiertem $ZnO$ zu einem amorphen Eisenhydroxyd dessen EV absinkt und umgekehrt, daß beim Zumischen von (nichtindiziertem) Eisenhydroxyd zu emanierendem $Zn(OH)_2$ dessen EV mit zunehmender Eisenhydroxydmenge ansteigt. In gleicher Richtung liegen die Erfahrungen von SCHRÖDER (75) (76) (79), daß bei der Aufnahme von EV-Temperaturkurven eines Gemisches einer indizierten mit einer nichtindizierten Substanz (z. B. $Fe_2O_3+CdCO_3$) sich auch die Veränderungen des nichtindizierten Gemengeteils (z. B. die Dissoziation des $CdCO_3$) deutlich zum Ausdruck bringen. Derartige Effekte können auch wieder auf Veränderungen des $\varepsilon_{Ri}$-Anteils zurückgeführt werden[25]) und würden im Sinne unserer Vorstellungen bedeuten, daß ein kristallisierter Körper weniger Störbereiche für eine hinreichend schnelle Diffusion der Emanationsatome enthält als ein mehr oder weniger amorpher, so daß in ersterem ein Teil der Rückstoßatome steckenbleibt, obgleich diese eine Pore (den Zwischenraum zwischen den Körnern der indizierten und der nichtindizierten Substanz) durchquert haben. Diese

[25]) Das $\varepsilon_D$ ist, wie in (60) dargestellt, auch vom Rückstoßeffekt, d. h. vom Parameter $x$, abhängig. Bei einem Zusammenwirken der Körner unter Steckenbleiben der Rückstoßatome muß hiernach eine Erhöhung des $\varepsilon_D$ eintreten; für den Grenzfall $\varepsilon_R = 0$ gilt schließlich die von $x$ unabhängige Gleichung (1) für das $\varepsilon_D$. Durch Zumischen einer nichtindizierten Komponente fällt dann aber die „Konzentrationsvermehrung durch Hineinschießen von Rückstoßteilchen" [vg. (60), S. 193] weg, so daß das $\varepsilon_D$ wieder kleiner wird. Auch auf diesem Wege könnte also eine Abnahme des EV beim Zumischen zustandekommen. Bei den von GÖTTE beobachteten EV-Werten lag aber wahrscheinlich kein größerer $\varepsilon_D$-Anteil vor, zudem wurde auch der umgekehrte Fall: Erhöhung des EV, beim Zumischen beobachtet.

Überlegung macht eine gewisse Einschränkung bei der Kennzeichnung der aus dem $\varepsilon_R$ ermittelten Oberflächengröße notwendig (vgl. S. 35).

### e) Die Deutung der Versuche mit gepreßten Pastillen.

Es sollen nun noch die bereits oben erwähnten Versuche mit gepreßten Pastillen[29]) im Lichte der neuen Vorstellungen betrachtet werden. Die Versuche hatten damals ergeben, daß eine Abnahme des $\varepsilon_R$ erst dann einsetzt, wenn die Poren durch das Zusammenpressen kleiner als etwa $10^{-4}$ cm geworden waren. Ganz gleichartige Ergebnisse erhielten FRICKE und Mitarbeiter (36) (64). Hatte es seinerzeit Schwierigkeiten bereitet, dieses Ergebnis zu verstehen im Hinblick auf die Tatsache, daß die Rückstoßatome schon bei Poren kleiner als $10^{-3}$ cm (Rückstoßreichweite in Luft) wieder in andere Bereiche fester Substanz eindringen müssen, so erscheint der experimentelle Befund nun durchaus plausibel: Beim Zusammenpressen kann sich weder $\varepsilon_D$ (Diffusion im Gitter) verändern, noch können die Änderungen von $\varepsilon_{Rd}$ eine wesentliche Rolle spielen, da dieses nach Gleichung (9) immer sehr klein ist. Verändern kann sich die Emanationsabgabe dagegen beim Zusammenpressen dadurch, daß $\varepsilon_{Ri}$ kleiner wird, d. h. daß der durch schnelle Diffusion aus den Störbereichen und Poren entweichende Anteil abnimmt. Dies ist aber nach den obigen Überlegungen dann der Fall, wenn die Porenradien kleiner werden, als nach Gleichung (12) für eine hinreichend schnelle Diffusion erforderlich ist. Da die gepreßten Pastillen 5 mm Durchmesser und 5 bis 10 mm Länge hatten, kann man $L$ etwa zu 0·3 ansetzen, und damit würde aus Gleichung (12) folgen, daß $r_P \gtrsim 0{\cdot}3^2 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-5}$ cm sein muß. Bei kleinen Preßdrucken werden also zunächst nur die größeren Poren und Zwischenräume zusammengedrückt, was auf das EV keinen Einfluß hat. Erst wenn ein Teil der Poren die obige Minimalgröße unterschreitet, nimmt das EV, d. h. das $\varepsilon_{Ri}$, ab.

#### 3. Folgerungen für die Ermittlung des Rückstoß-EV bei dispersen Systemen.

Die Grundlage und Voraussetzung für eine quantitative Auswertung (II, S. 98) des EV zwecks Ermittlung der für das Rückstoß-EV maßgebenden Oberflächengröße einerseits und der für das Diffusions-EV maßgeblichen Diffusionskonstante andererseits bildet die Aufteilung der gemessenen summarischen EV-Werte in Rückstoß-

[29]) Vgl. (60), Abb. 4, S. 188.

und Diffusionsanteil. Die verschiedenen experimentellen Möglichkeiten für eine solche Analyse des EV wurden in Teil II eingehend behandelt, wobei allerdings noch nicht die Unterscheidung zwischen $\varepsilon_{Rd}$ und $\varepsilon_{Ri}$ gemacht, vielmehr immer so vorgegangen wurde, als wenn man es allein mit dem direkten Rückstoßanteil zu tun hätte. Nachdem jetzt erkannt wurde, daß im Falle disperser Systeme an die Stelle des $\varepsilon_{Rd}$ der indirekte Rückstoßanteil $\varepsilon_{Ri}$ tritt, neben dem das $\varepsilon_{Rd}$ zumeist vernachlässigbar klein ist, ist zu fragen, ob und wieweit die in II dargestellten Arten der Auswertung in dispersen Systemen, d. h. im Falle des Zusammenwirkens vieler Körner, noch den „derzeitigen Erfahrungen" (II, S. 96) entsprechen und beibehalten werden können. Betrachten wir dazu der Reihe nach die in II dargelegten Verfahren zur Ermittlung des $\varepsilon_R$.

### a) Zur Ermittlung des $\varepsilon_R$ aus dem EV bei Raumtemperatur im Falle kleiner Temperaturkoeffizienten.

Als erste dieser Möglichkeiten war in II S. 105 das Kriterium des Temperaturkoeffizienten geschildert worden: Das $\varepsilon_{Rd}$ muß (ganz im Gegensatz zum $\varepsilon_D$) unabhängig von der Temperatur sein, da die Rückstoßreichweite $R$ unabhängig von der Temperatur ist[36]). Gilt nun das gleiche für $\varepsilon_{Ri}$? Zunächst einmal ist klar, daß auch $\varepsilon_{Ri}$ von $R$ abhängt, also davon, aus welcher Tiefe die Emanationsatome noch in den Porenraum gelangen können. Nun enden aber die Emanationsatome bei dispersen Systemen nicht im freien Gasraum (bis auf den kleinen Anteil $\varepsilon_{Rd}$), sondern müssen erst aus den Störbereichen zurück in die Poren und aus diesen heraus an die freie Oberfläche diffundieren, wobei alle diejenigen Atome als $\varepsilon_{Ri}$ gemessen werden, die die Bedingung der Gleichung (10) erfüllen. Es leuchtet ein, daß mit steigender Temperatur der Anteil, der diese Bedingung erfüllt, **zunimmt**, da ja die Diffusionskonstante mit der Temperatur wächst. Kommen aus gewissen Bereichen die Emanationsatome nicht ganz zu 100% heraus, etwa weil die Porenradien zu klein oder die Porenlänge zu groß ist, so kann dies unter Umständen mit steigender Temperatur eintreten, sobald die Diffusionskonstante für die Diffusion aus diesen Bereichen der Bedingung (10) genügt.

---

[36]) Da $R$ außer von der immer gleichen Energie der Rückstoßatome auch von der Dichte der Substanz abhängt [siehe Gleichung (11) in II], so gilt dies nicht völlig streng.

*Der Temperaturkoeffizient des $\varepsilon_{Ri}$.*

In welcher Weise wird nun das für den $\varepsilon_{Ri}$-Anteil maßgebende $D$ mit der Temperatur ansteigen? Da man nur die KNUDSENsche Diffusion in Poren, deren Weite enger als die freie Weglänge in Gasen ist, zu betrachten braucht (in größeren Poren ist die Diffusion auch bei Raumtemperatur und normalen Porenlängen weitaus schnell genug), so ist nach Gleichung (11) die Diffusionskonstante proportional $\sqrt{T}$ oder auch

$$\log D = \tfrac{1}{2} \log T + C. \qquad (15)$$

$\varepsilon_{Ri}$ wird also nicht wie $\varepsilon_{Rd}$ von der Temperatur unabhängig sein, andererseits aber keinesfalls wie $\varepsilon_D$ mit $e^{-Q/RT}$ ansteigen[31]).

Das EV bei Raumtemperatur wird man also weiterhin mit $\varepsilon_R$ praktisch gleichsetzen dürfen, wenn nach Ausweis der EV-Temperaturkurve das EV bei niedrigen Temperaturen nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten zeigt. Diese sehr bequeme, wenn auch nicht ganz exakte Methode der Trennung von Rückstoß- und Diffusionsanteil steht somit auch bei dispersen Systemen zur Verfügung.

*Die Deutung der geringen Temperaturkoeffizienten von EV-Temperaturkurven bei niedrigen Temperaturen.*

Die vorstehenden Überlegungen liefern auch die Erklärung für eine experimentelle Tatsache, die zunächst auffallend und unverständlich schien[32]), nämlich den geringen Temperaturkoeffizienten, der vielfach bei EV-Temperaturkurven beobachtet worden ist. In Abb. 5a ist z. B. die Wieder-

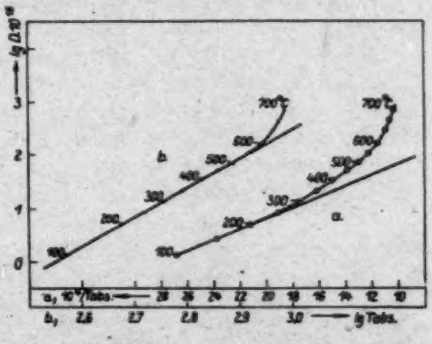



Abb. 5. Die EV-Temperaturkurve eines auf 700° vorerhitzten $Fe_2O_3$ a) im $\log D - 1/T$-Diagramm, b) im $\log D - \log T$-Diagramm.

[31]) Auf Grund der Vorstellung, daß die Emanationsatome, die den Anteil $\varepsilon_{Ri}$ ausmachen, aus den Störbereichen herausdiffundieren, könnten allerdings auch gewisse Potentialschwellen bei der Diffusion zu überwinden sein, also ein Faktor $e^{-Q/RT}$, aber mit niedrigen Werten der Aktivierungsenergie auftreten. [32]) Vgl. II, S. 120.

Tabelle 1. Die EV-Temperaturwerte eines auf 700° vorerhitzten $Fe_2O_3$ und ihre Auswertung.

| Temp. °C | $\varepsilon_{T_a}$ % | $\varepsilon_{D,T_a}$ % | $y_{T_a}$ | $y^2_{T_a} \cdot 10^4$ | $\log D \cdot 10^{10}$ | $\frac{10^4}{T_{abs.}}$ | $\log T_{abs.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 20 | 7·4 | 0 | — | — | — | 34·1 | 2·467 |
| 100 | 7·9 | 0·5 | 290 | 841 | 0·133 | 26·8 | 2·572 |
| 150 | 8·1 | 0·7 | 209 | 437 | 0·418 | 23·7 | 2·626 |
| 200 | 8·4 | 1·0 | 150 | 225 | 0·706 | 21·2 | 2·675 |
| 250 | 8·7 | 1·3 | 118 | 139 | 0·915 | 19·1 | 2·719 |
| 300 | 9·1 | 1·7 | 92 | 84·8 | 1·130 | 17·5 | 2·758 |
| 350 | 9·6 | 2·2 | 73 | 53·3 | 1·332 | 16·1 | 2·795 |
| 400 | 10·2 | 2·8 | 58·5 | 34·2 | 1·524 | 14·9 | 2·828 |
| 450 | 10·9 | 3·5 | 48 | 23·0 | 1·697 | 13·8 | 2·859 |
| 500 | 11·6 | 4·2 | 41 | 16·8 | 1·833 | 12·1 | 2·888 |
| 550 | 12·3 | 5·5 | 33 | 10·9 | 2·021 | 12·2 | 2·916 |
| 600 | 14·4 | 7·0 | 26·5 | 7·03 | 2·212 | 11·5 | 2·941 |
| 650 | 17·3 | 9·9 | 19·8 | 3·92 | 2·465 | 10·8 | 2·966 |
| 675 | 19·9 | 12·5 | 16·1 | 2·60 | 2·643 | 10·6 | 2·977 |
| 700 | 23·9 | 16·5 | 12·7 | 1·61 | 2·852 | 10·3 | 2·988 |

holungskurve (I, S. 32) eines auf 700° vorerhitzten $Fe_2O_3$-Präparates im $\log D - 1/T$-Diagramm dargestellt, die dazugehörigen Werte finden sich in Tabelle 1. Zunächst einmal wurden die EV-Werte ausgewertet unter der üblichen Annahme, daß die Erhöhung des EV mit steigender Temperatur gleichbedeutend sei mit dem Zuwachs des Diffusionsanteils $\varepsilon_D$. Dementsprechend wurde in Spalte 3 die jeweilige Erhöhung des EV über den Raumtemperaturwert als $\varepsilon_D$ eingetragen und daraus zunächst der Parameter $y$ und dann $\log D$ berechnet in der in II eingehend beschriebenen Weise[23]). Bei Auftragung von $\log D$ gegen $1/T$ sieht man nun folgendes: Es resultiert keine Kurve, die sich mit einem einheitlichen $Q$-Wert beschreiben ließe, vielmehr steigt der Temperaturkoeffizient dauernd an. Vor allem aber ergibt sich, abgesehen vom allerletzten Teil der Kurve, ein völliger Widerspruch zwischen dem kleinen Temperaturkoeffizienten und dem dazugehörigen Wert der Diffusionskonstante: Zwischen 100° und 250° C z. B. folgt aus der Kurve für $Q$ [nach Gleichung (13) in II] ein Wert von 4600 cal. Nun lassen sich

[23]) Aus dem $EV_{R.T.} = \varepsilon_R = 7{\cdot}4$ ergibt sich: $x = 0{\cdot}100$. Mit diesem $x$-Wert und dem jeweiligen $\varepsilon$ wurde aus dem Diagramm der Abb. 3 in II der zugehörige $y$-Wert ermittelt und dann die Diffusionskonstante berechnet nach $D = \frac{R^2 \cdot \lambda}{x_2 \cdot y^2}$, wobei hier $R = 3{\cdot}10^{-6}$ ($\alpha$-$Fe_2O_3$) und $\lambda_{T_a} = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$ ist, also $D = \frac{11{\cdot}42 \cdot 10^{-12}}{y^2}$.

aber erfahrungsgemäß alle Diffusionskonstanten darstellen durch[34]):

$$D = 10^{-4\pm 2} \cdot e^{-Q/RT}, \qquad (16)$$

und mit dem gefundenen $Q$-Wert würde somit für $D$ ein Minimalwert von $10^{-6}$ folgen: $D \geqq 10^{-6}$ cm²/sec. Aus der Abb. 5a oder Tabelle 1 liest man aber ab, daß $D$ in diesem Temperaturbereich von der Ordnung $10^{-16}$ cm²/sec sein soll! Ein derartiger offensichtlicher Widerspruch gegen alle Erwartung über den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten und der resultierenden Diffusionskonstante tritt nicht etwa nur hier bei diesem einen Beispiel auf, sondern immer dann, wenn die EV-Temperaturkurven anfangs mit der Temperatur nur langsam ansteigen.

Die Vorstellung, daß es sich bei dem EV disperser Systeme (bei niedrigen Temperaturen) nicht um den temperaturunabhängigen Rückstoßanteil $\varepsilon_{Rd}$, sondern um den indirekten Rückstoßanteil $\varepsilon_{Ri}$ handelt, liefert nun auch hier die Lösung: In Abb. 5b wurden die Werte von log $D$ gegen den log der Temperatur (Spalte 8 in Tabelle 1) aufgetragen, und man sieht, daß eine Gerade mit einer Neigung von etwa 27° (tg $\alpha = 1/2$) resultiert, so wie es nach Gleichung (15) für die Temperaturabhängigkeit des $\varepsilon_{Ri}$ zu erwarten ist[35]). Erst von 600° C ab macht sich der Diffusionsanteil $\varepsilon_D$ bemerkbar. Der geringe Temperaturkoeffizient vieler EV-Temperaturkurven und der sich daraus ergebende Widerspruch, wenn man allein mit $\varepsilon_{Rd}$ und $\varepsilon_D$ rechnet, ist somit ein weiterer wichtiger Beweis für die Richtigkeit der Vorstellung vom Vorhandensein eines indirekten Rückstoßanteils $\varepsilon_{Ri}$ in dispersen Systemen.

Auch bei den in II, Abb. 8, dargestellten Meßergebnissen bei Erhitzung eines $\gamma$-*FeOOH*-Präparates sieht man, daß der Temperaturkoeffizient bei den niedrigen Temperaturen viel zu klein ist. In der Tat ist auch die dort durchgeführte Art der Auswertung für die niedrigen Temperaturen nicht mehr mit den neuen Vorstellungen vereinbar. Die in dem Abschnitt $\beta$) „Die Ermittlung der Diffusionskonstante"

---

[34]) Vgl. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Dresden (Th. Steinkopff) 1937; siehe auch (60), S. 210.

[35]) Dabei ist kein großes Gewicht darauf zu legen, ob das Steigungsmaß wirklich genau gleich $^1/_2$ ist. Die Funktion $D = \text{const} \cdot T^x$ ist sehr wenig empfindlich gegen die Größe des Exponenten; es können also wohl keine wesentlichen Schlüsse daraus gezogen werden, wenn einmal aus der experimentellen Kurve nicht $x = \frac{1}{2}$, sondern etwa $x = \frac{1}{4}$ oder $x = \frac{3}{4}$ gefunden wird.

(II S. 114 f.) dargestellte Auswertung setzt voraus, daß man tatsächlich die Veränderungen des Diffusionsanteils ($\varepsilon_D$) beobachtet hat. Dies ist in dem speziellen Beispiel aber erst oberhalb etwa 500° der Fall. Bei niedrigeren Temperaturen wird sicher in erster Linie ein $\varepsilon_{Ri}$ beobachtet, so daß die Auswertung ihrer Voraussetzung entbehrt und diese Teile zu streichen sind. Ob und wieweit in den hohen Raumtemperaturwerten des EV (Tabelle 1 in II) neben dem $\varepsilon_{Ri}$ doch ein $\varepsilon_D$-Anteil vorhanden ist, läßt sich auf Grund der vorliegenden Messungen nicht mehr entscheiden (vgl. S. 29 ff.), so daß eine quantitative Auswertung entfällt.

### b) Zur Ermittlung des $\varepsilon_R$ durch Extrapolation des EV(*Rn*)-Anstiegs auf die Zeit Null.

Eine zweite Möglichkeit, das Rückstoß-EV getrennt vom Diffusionsanteil zu ermitteln, bietet sich, wie in II S. 106 dargestellt wurde, bei Verfolgung des zeitlichen Anstiegs des EV für Radon.

Das EV (*Rn*) zeigt einen Anstieg mit der Zeit, weil die Zahl der im Festkörper vorhandenen Radonatome mit der Zeit bis zu einem Gleichgewichtswert ansteigt, da anfänglich die Abnahme infolge Zerfall und Wegdiffusion geringer ist als die Zahl der konstant je Sekunde neu entstehenden Emanationsatome. Die Zeitdauer des Anstiegs ist dabei im allgemeinen durch die Nachbildung der Emanationsatome gegeben, nur für hohe EV [etwa $> 25\%$; vgl. (60), S. 214] wird die Zeit zur Einstellung der stationären EV dadurch, daß die Radonatome sehr schnell wegdiffundieren können, gegenüber der Halbwertszeit verkürzt.

Es ist zunächst ohne weiteres klar, daß das $\varepsilon_{Rd}$ zeitunabhängig ist; es fragt sich jedoch, wie es in dieser Hinsicht mit dem indirekten Rückstoßanteil $\varepsilon_{Ri}$ steht. Nehmen wir an, daß die Radonatome zum Teil in Bereichen enden, aus denen sie zwar nicht sofort, aber jedenfalls in Zeiten, die klein sind gegen ihre mittlere Lebensdauer, herausdiffundieren können. Da Radon im Gegensatz zu *Tn* und *An* relativ langlebig ist, so erfüllen auch noch jene Bereiche im Festkörper die Bedingung der Gleichung (10), aus denen die Emanationsatome im Laufe etwa mehrerer Stunden zu 100% herausdiffundieren können. Also wird das $\varepsilon_{Ri}$ mit der Zeit ansteigen. Damit käme man zu einer überraschenden neuen Deutung des EV(*Rn*)-Anstiegs mit der Zeit: Das auf die Zeit Null extrapolierte EV ist gleich dem direkten Rückstoßanteil $\varepsilon_{Rd}$ + einem Teil des $\varepsilon_{Ri}$, das seinen vollen Wert erst mit der Zeit erreicht, so daß das stationäre EV schließlich $\varepsilon_{Rd}+\varepsilon_{Ri}$ darstellt. Auch das $\varepsilon_D$ muß natürlich mit der Zeit ansteigen, und dafür gelten dann die in (60) abgeleiteten Beziehungen, vor allem Gleichung (60: 64), nur folgt aus dem Vorangehenden, daß der beob-

achtete Anstieg nicht notwendig als Anstieg des $\varepsilon_D$ zu deuten ist, sondern auch als Anstieg von $\varepsilon_{Ri}$ angesehen werden kann[38]).

Es fragt sich nun allerdings, ob es sinnvoll und zweckmäßig ist, beim *Rn* in gleicher Weise wie bei *Tn* und *An* das $\varepsilon_{Ri}$ durch die Bedingung der Gleichung (10) zu definieren. Denn offenbar erhält man ja mit *Rn* auf diese Weise einen anderen Wert für $\varepsilon_{Ri}$, als man mit *Tn* oder *An* erhalten würde, da solche Bereiche, aus denen *Rn* in Zeiten, die klein sind gegen seine mittlere Lebensdauer, restlos entweicht, *Tn* und *An* natürlich nicht zu 100% herausdiffundieren zu können brauchen. Setzt man daher fest, daß für alle Emanationen die Beziehung (10) zu schreiben ist:

$$D > 10^{-1} \cdot L^2, \tag{17}$$

also mit dem $1/\tau$-Wert, der für *An* gilt, so hat man damit ein $\varepsilon_{Ri,\,Rn}$ definiert, daß die gleichen Bereiche im dispersen System umfaßt wie das $\varepsilon_{Ri}$ bei Messungen mit *Tn* und *An*. Dies erscheint tatsächlich am zweckmäßigsten, und in diesem Sinne wird also aus dem auf die Zeit Null extrapolierten EV (*Rn*) das $\varepsilon_R = \varepsilon_{Rd} + \varepsilon_{Ri}$ gemessen, im Falle disperser Systeme ebenso wie im Falle kompakter Körper.

Ein Vorteil des Verfahrens zur Bestimmung von $\varepsilon_R$ unter Verwendung von *Rn* ist die große Genauigkeit, mit der das EV (*Rn*) gemessen werden kann, ein Nachteil aber die Voraussetzung, daß sich die Präparate während der tagelangen Zeitdauer der Messung nicht verändern dürfen (II, S. 106).

### c) Zur Analyse des EV durch gleichzeitige Messung mit zwei Emanationen.

Als dritte Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen $\varepsilon_R$ und $\varepsilon_D$ wurde in II schließlich die gleichzeitige Messung des EV mit zwei Emanationen behandelt. Hier ist die Sachlage folgende: Das Verhältnis der $\varepsilon_{Rd}$-Werte zweier Emanationen ist natürlich durch das Verhältnis der Rückstoßreichweiten gegeben, ist also bei *Tn* und *An* gleich 1, bei *Tn* (oder *An*) und *Rn* gleich 0·69 [vgl. (60), S. 201]. Die

[38]) Das $\varepsilon_{Ri}$ wird voraussichtlich schneller ansteigen als das $\varepsilon_D$. Bei den hier in Rede stehenden Problemen erscheint dem Verfasser durchaus noch nicht alles geklärt (z. B. die Fragen: in welcher Weise $\varepsilon_{Ri}$ mit der Zeit ansteigt; ob sich bei diesem Verfahren nicht allein durch Variierung der Wartezeit bis zur ersten Messung Unterschiede in dem auf die Zeit Null extrapolierten $\varepsilon_R$-Wert ergeben müßten u. a.), die weitere Verfolgung und experimentelle Prüfung der Vorstellungen an dieser Stelle aber sehr lohnend für das Verständnis der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen und damit für deren Aufbau.

Kenntnis dieser Beziehungen zwischen den $\varepsilon_{Ra}$- bzw. den $x$-Werten bildet die Grundlage für die Aufteilung des gemessenen EV in Rückstoß- und Diffusionsanteil. Natürlich wird auch $\varepsilon_{Ri}$ durch die Rückstoßreichweite maßgebend bestimmt. Wie bereits aus den Absätzen a und b hervorgeht, ist für $\varepsilon_{Ri}$ daneben aber auch die Lebensdauer der Emanationsatome von Einfluß. Daraus kann jetzt sofort der Schluß gezogen werden, daß bei gleichzeitiger Messung mit *Tn* und *Rn* die $\varepsilon_R$-Werte keinesfalls im Verhältnis 1 : 0·69, wie es für die Rückstoßreichweiten gilt, stehen müssen. Vielmehr kann der $\varepsilon_{Ri}$-Anteil (die Ausdehnung der zu 100% emanierenden Bereiche) beim *Rn* viel größer sein, so daß im Gegenteil das stationäre EV(*Rn*) größer wird als das EV(*Tn*), ohne daß gleichzeitig ein Diffusionsanteil $\varepsilon_D$ dabei zu sein braucht. Diese Erkenntnis klärt auch wieder die sonst unverständliche Beobachtung, daß der Temperaturkoeffizient vieler EV(*Tn*)-Temperaturkurven bei niedriger Temperatur sehr klein ist, obgleich das am gleichen Präparat gemessene EV(*Rn*) wesentlich größer ist und damit, entsprechend der früheren Auffassung, ein deutlicher $\varepsilon_D$-Anteil vorhanden sein müßte. Die früheren Darstellungen sind also dahin zu revidieren, daß eine Ermittlung des $\varepsilon_R$ durch gleichzeitige Messung des EV für *Tn* und für *Rn* nur möglich ist, wenn kein Zusammenwirken der Körner stattfindet, also nicht im Falle diskret- oder kompakt-disperser Systeme.

Aber auch für die gleichzeitige Messung mit *Tn* und *An* wird die Auswertung unter Umständen nicht mehr einwandfrei. Zwar unterscheidet sich die Zerfallskonstante von *Tn* und *An* nur um eine Zehnerpotenz. Trotzdem kann jetzt rein grundsätzlich nicht mehr behauptet werden, daß die $\varepsilon_R$-Werte von *Tn* und *An* sich wie die Rückstoßreichweiten verhalten, also gleich groß sein müssen. Es kann unter Umständen der Fall sein, daß die $\varepsilon_{Ri}$-Werte, und damit auch die $\varepsilon_R$-Werte, für *An* etwas niedriger sind als die für *Tn*.

In der Tat wurden nun bei gleichzeitiger Messung mit *Tn* und *An* bei Raumtemperatur an einer ganzen Reihe von Präparaten mit *An* deutlich niedrigere EV-Werte erhalten, obgleich aus dem Temperaturkoeffizienten folgte, daß kein merklicher $\varepsilon_D$-Anteil dabei sein konnte! So wurde z. B. bei dem S. 26 behandelten $Fe_2O_3$-Präparat neben dem $\varepsilon_{Tn} = 7{\cdot}4\%$ ein $\varepsilon_{An} = 2{\cdot}9\%$ gemessen, wonach nach der früheren Auffassung ein ganz beträchtlicher Diffusionsanteil resultieren würde. Will man nicht als triviale Erklärung annehmen, daß die betreffenden EV-Bestimmungen infolge eines systematischen Fehlers

falsch sind, so bleibt wohl nur die Möglichkeit, daß in diesem Fall tatsächlich der $\varepsilon_{Ri}$-Anteil beim *Tn* deutlich größer als beim *An* war.

Ein so großer Unterschied wie zwischen den eben genannten $\varepsilon_{Tn}$- und $\varepsilon_{An}$-Werten ist allerdings vom Verfasser nicht öfter beobachtet worden. In Tabelle 2 sind als weitere Beispiele die an einem $\alpha$-$Fe_2O_3$-Präparat nach wiederholtem Erhitzen auf 1490° gemessenen EV-Werte eingetragen (vgl. ferner Tabelle 1 in II).

Tabelle 2. Die $\varepsilon_{Tn}$- und $\varepsilon_{An}$-Werte eines $Fe_2O_3$ nach Vorerhitzung.

| Vorerhitzung | EV-Werte bei Raumtemperatur | |
|---|---|---|
| | $\varepsilon_{Tn}$ | $\varepsilon_{An}$ |
| 3h auf 1200°[37]) | 0·97 | 0·75 |
| 1490°[38]) | 0·54 | 0·47 |
| 1490°[38]) | 0·29 | 0·29 |
| 1490°[38]) | 0·17 | 0·17 |

Schließlich werden, wie die Tabelle zeigt, die $\varepsilon_{Tn}$- und die $\varepsilon_{An}$-Werte gleich groß. Dies ist auch zu erwarten, da bei sehr kleinen EV schließlich das $\varepsilon_{Rd}$ neben dem $\varepsilon_{Ri}$ wesentlich in Erscheinung treten wird, könnte aber auch für die reinen $\varepsilon_{Ri}$-Werte der Fall sein, wenn nämlich in dem dispersen System neben den ungestörten Bereichen, aus denen weder *Tn* noch *An* zu 100% entweichen kann, nur solche Bereiche vorhanden sind, in denen $D > 10^{-1} \cdot L^2$ ist, aus denen also sowohl *Tn* wie *An* hinreichend schnell herausdiffundieren kann. Es ist eigentlich überraschend, daß es — zumindest oftmals — auch solche Bereiche in den untersuchten Systemen geben soll, aus denen *Tn* zu 100% herauskommt, *An* aber nicht. Die Versuche lassen aber meines Erachtens vorläufig keine andere Deutung zu, und damit ist auch die Ermittlung des $\varepsilon_R$, d. h. der Oberflächengröße, durch gleichzeitige EV-Messung mit *Tn* und *An* derzeitig für disperse Systeme nicht sauber durchführbar. Damit sind die speziellen, in Teil II für das System $\gamma$-$FeOOH \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ erhaltenen Ergebnisse, vor allem die bei den tieferen Temperaturen, bei deren Ermittlung die Voraussetzung $\varepsilon_{R,Tn} = \varepsilon_{R,An}$ gemacht wurde, als zumindest prinzipiell nicht mehr einwandfrei und somit daraus abgeleitete Schlußfolgerungen als hinfällig anzusehen. Nur dann, wenn es gelingt, das Verhältnis, in dem die $\varepsilon_{Ri}$-Werte für *Tn* und *An* stehen, festzustellen, kann auf dem be-

[37]) Dann noch mit 10°/min bis auf 1460° erhitzt. [38]) Von neuem mit 10°/min bis auf 1490° erhitzt.

schriebenen Wege ausgewertet werden. Die Auswertung für kompakte Systeme, d. h. solche, in denen kein Zusammenwirken der Körner stattfindet, wird natürlich nicht berührt.

#### 4. Die Kennzeichnung der nach dem Rückstoßverfahren[39]) ermittelten Oberflächengröße.

Der Begriff Oberfläche bedarf bei oberflächenreichen, porösen Substanzen einer näheren Kennzeichnung. Es ist zweckmäßig, den Oberflächenbegriff so zu fassen, daß man darunter die jeweils zugängliche Oberfläche versteht und dementsprechend die gesuchte oder gefundene Oberfläche auf ein bestimmtes Testverfahren bezieht, also z. B. „die für Methylenblau zugängliche Oberfläche" angibt[40]).

##### a) Zusammenfassung der Betrachtungen im Hinblick auf die Oberflächenkennzeichnung.

Fassen wir nun die Betrachtungen über die Emanationsabgabe aus dispersen Systemen im Hinblick auf die Kennzeichnung der aus dem Rückstoß-EV ermittelten Oberflächengröße zusammen. Voraussetzung für eine Oberflächenbestimmung ist naturgemäß, daß es gelingt, aus dem summarischen EV das $\varepsilon_R$ zu ermitteln, von welchen Möglichkeiten im vorangehenden Abschnitt die Rede war. Das ermittelte $\varepsilon_R$ setzt sich zusammen aus $\varepsilon_{Rd}$ und $\varepsilon_{Ri}$, wobei in dispersen Systemen und bei EV-Werten über 1% das $\varepsilon_{Ri}$ den weit überwiegenden Anteil ausmacht. Der Begriff des $\varepsilon_{Ri}$ wurde eingeführt in der Erkenntnis, daß die Emanationsatome vom Endpunkt ihrer Rückstoßbahn aus gewissen, den Poren benachbarten Teilbereichen des Festkörpers mit hoher Fremddiffusionskonstante und erst recht aus den Poren, selbst wenn diese sehr eng sind, so schnell herausdiffundieren können, daß sie aus diesen Bereichen innerhalb ihrer Lebensdauer zu 100% in den freien Gasraum gelangen und gemessen werden. Daraus ergibt sich für die Oberflächenbestimmung aus dem $\varepsilon_{Ri}$: Die Rückstoßatome, die an inneren Oberflächen austreten, verhalten sich gerade so, als wenn sie aus einzelnen Körnern mit freier Oberfläche

[39]) Im Prinzip ist das Verfahren nicht an eine Emanation gebunden, vielmehr an das Auftreten eines Rückstoßeffektes beim radioaktiven Zerfall. Nur lassen sich allein die Edelgasatome, nicht aber andere Rückstoßatome vom Präparat in geeigneter Weise wegführen und messen.

[40]) Vgl. K. E. Zimens: Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften poröser Körper, im Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. Schwab. Bd. IV (im Druck).

herausfliegen, und damit werden auch die offenen Poren und Zwischenräume bei einer Oberflächenbestimmung aus dem $\varepsilon_R$ nach der Gleichung (S. 4):

$$O_s = 360 \cdot 10^4 \cdot \frac{x}{\bar{A}} \text{ cm}^2/\text{g} \tag{4}$$

mit erfaßt. Es wurde weiterhin gezeigt (S. 12 und 29), daß das experimentell bestimmbare $\varepsilon_{Ri}$ durch die Bedingung

$$D > 10^{-1} \cdot L^2 \text{ cm}^2/\text{sec} \tag{18}$$

definiert ist ($L$ = Porenlänge). Mit Gleichung (11) folgt also:

$$r_P > 10^{-5} \cdot L^2 \text{ cm} \tag{19}$$

als Bedingung für die Porenweite, wenn die betreffende Porenoberfläche im $\varepsilon_{Ri}$ noch in Erscheinung treten soll. Hieraus geht hervor, daß in der Porenweite praktisch keine Begrenzung für die Erfassung der Porenoberfläche liegt: Bei Untersuchung pulverförmiger Substanzen kommen die Emanationsatome nach Gleichung (19) selbst aus äußerst engen Poren hinreichend schnell heraus[41]).

Das Vorstehende zeigt auch, daß die Schichtdicke des pulverförmigen Präparates bei der EV-Bestimmung, die für gewöhnlich in einem Schiffchen oder einer flachen Kapsel vorgenommen wird (I, S. 13ff.), keine Rolle spielen kann, wenn man nicht zu ganz beträchtlichen und ungewöhnlichen Dicken übergeht. Diese Tatsache wurde experimentell oftmals beobachtet und findet jetzt eine einfache Deutung.

Die Oberfläche unter Umständen vorhandener geschlossener, also blasenförmiger Poren wird bei der $\varepsilon_R$-Messung nicht mit erfaßt.

Die innere Oberfläche disperser Systeme, die für die im Innern gebildeten Emanationsatome „abgänglich" ist, wird in gleichem Maße auch für von außen eindringende Emanationsatome zugänglich sein. Man kann daher auch sagen, daß die aus dem $\varepsilon_R$ ermittelte Oberflächengröße ein Maß für die den Emanationsatomen in Zeiten kürzer als etwa 1 sec zugänglichen Bereiche im dispersen System darstellt. Diese Formulierung muß aber noch eingeschränkt werden, wie das Folgende zeigt.

Die Ermittlung der Oberflächengröße nach Gleichung (4) ist zu großen und kleinen Werten von $O_s$ hin begrenzt. Bereits S. 7 wurde gezeigt, daß das kleinste noch meßbare $\varepsilon_R$ etwa bei 0·01% liegt. Nur in seltenen Fällen (bei kleiner Diffusionskonstante und Einbau großer Aktivitätsmengen) wird man kleinere Werte erfassen können, zumeist wird man nicht einmal soweit hinabkommen. Da $\bar{A}$ von der

[41]) Bei Vermeidung von Adsorptionseffekten, vgl. I, S. 25.

Ordnung 10 ist, wird somit nach Gleichung (2) und (4) der Minimalwert von $O_s$ rund 50 cm²/g. Dies entspricht, bei einer Dichte von 3 beispielsweise, Kugeln vom Durchmesser 0·4 mm. — Schwieriger wird die Abschätzung des Maximalwertes der bestimmbaren Oberflächengröße. Für ein $\varepsilon_R$ von 100%, d. h. $x = 2$, folgt aus Gleichung (4) eine spezifische Oberfläche von etwa 50 m²/g. Dies entspricht (bei z. B. $\varrho = 3$) einer Teilchengröße von $4 \cdot 10^{-4}$ cm (Kugeldurchmesser). Dieser Maximalwert für $O_s$ setzt aber lauter Teilchen gleicher Größe voraus[42]). In Wirklichkeit wird infolge der Teilchengrößenstreuung bereits bei niedrigeren, unter Umständen sogar sehr viel niedrigeren Oberflächenwerten keine Proportionalität mehr zwischen dem $\varepsilon_R$ und der für die Emanationsatome zugänglichen Oberfläche bestehen: Wie schon S. 5 dargelegt wurde, werden die Unebenheiten der Oberfläche bis herab zu solchen der Größenordnung der Rückstoßreichweite mitgemessen. Bei kleineren Teilchen bzw. „Aufrauhungen" der Oberfläche wird das EV nicht mehr im richtigen Verhältnis zur Oberflächenzunahme sich vergrößern, oder anders ausgedrückt: Die Teilchen oder Bereiche, deren Größe $< R$ ist, tragen nicht mehr entsprechend ihrem Verhältnis Oberfläche zu Volumen zum Gesamt-EV bei, da schließlich nicht mehr als 100% der Emanation aus ihnen entweichen kann und sich somit ein „Erschöpfungseffekt" bemerkbar machen muß. Sobald also überhaupt kleinere Teilchen als die Rückstoßreichweite vorhanden sind, ist das $\varepsilon_R$ nicht mehr streng proportional der Oberfläche $O_s$. Wann diese Abweichung praktisch zur Auswirkung kommt, wird ganz von der Verteilungsfunktion der Teilchengrößen abhängen. Dieser Einfluß der Teilchengrößenverteilung auf die ermittelte Oberflächengröße stellt, neben anderen schon genannten, eine noch offene Frage des Problems der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen dar.

Im Hinblick auf den „Erschöpfungseffekt" kann also die für das Edelgas von außen durch Diffusion zugängliche Oberfläche größer sein als die aus dem $\varepsilon_R$ berechnete, sofern kleinere Teilchen als die Rückstoßreichweite vorliegen. In gleicher Richtung wirkt sich die Möglichkeit aus, daß nicht die durch den Rückstoßeffekt verursachten Störtrichter, sondern von Natur aus im Festkörper vorhandene Fehl-

[42]) Fernerhin kann bei den kleinen Teilchen auch das Diffusions-EV beträchtliche Werte annehmen, so daß das Gesamt-EV schon früher 100% erreicht hat. Ein „Teilchen" bedeutet hierbei jeweils ein einzelnes Korn in diskret-dispersen bzw. einen einzelnen „kompakten Bereich" in kompakt-dispersen Systemen.

baubereiche für das $\varepsilon_{Ri}$ verantwortlich zu machen sind, in denen unter Umständen ein Teil der Rückstoßatome steckenbleiben kann. Diese Möglichkeit ist, wie S. 22 dargelegt wurde, grundsätzlich vorhanden und wird durch gewisse experimentelle Ergebnisse sogar nahegelegt. In diesem Falle hängt es also auch von den Eigenschaften des betreffenden Systems ab, ob alle an inneren Oberflächen austretenden Rückstoßatome tatsächlich herausdiffundieren können und bei der $\varepsilon_R$-Messung erfaßt werden. Wichtig erscheint, daß man durch Beimischung einer amorphen Substanz und Beobachtung, ob das $\varepsilon_R$ dadurch ansteigt, experimentell prüfen kann, ob ein Steckenbleiben von an inneren Oberflächen austretenden Rückstoßatomen in wesentlichem Ausmaß stattfindet.

Aus den genannten Gründen ist es also notwendig, die obige Formulierung über die Oberflächenkennzeichnung in gewisser Weise einzuschränken: Die nach dem Rückstoßverfahren ermittelte Oberflächengröße ist ein Maß für die den verwendeten Edelgasatomen unmittelbar zugänglichen Bereiche im dispersen System oder gibt zum mindesten einen Minimalwert für deren Ausdehnung. Im Einzelfall wird man oftmals entscheiden können, ob es sich nur um einen Minimalwert oder den gesamten zugänglichen Bereich handelt (siehe oben).

Der wirkliche Hergang bei der Berechnung einer Oberflächengröße aus dem experimentell bestimmten $\varepsilon_R$ nach Gleichung (4) kann somit folgendermaßen beschrieben werden: Im Sinne des Kornmodells wird bei Berechnung der spezifischen Oberfläche ein kugelförmiges Teilchen konstruiert, dessen Radius bei gegebener Größe $R$ der Beziehung zwischen $\varepsilon_R$, $R$ und $r_0$ [Gleichung (2)] genügt. Dieses Teilchen hat ein bestimmtes Gewicht ($g$) und eine bestimmte Oberfläche ($o$). Wird $o$ mit der Zahl der Teilchen, die zusammen 1 g ausmachen, multipliziert, so erhält man die Gesamtoberfläche je Gramm:

$$O_s = o \cdot \frac{1}{g}. \tag{20}$$

In dieser Weise wird also idealisiert, und man kann sagen: In bezug auf die unmittelbare Zugänglichkeit für die Edelgasatome verhält sich das reale System so wie eine Menge einzelner Körner der betreffenden Größe. Dies gilt, solange keine Teilchen kleinerer Größe als $R$ vorliegen und praktisch kein Steckenbleiben der aus inneren Oberflächen austretenden Rückstoßatome stattfindet. Treffen diese

Bedingungen nicht zu, so wird nur ein Minimalwert für die dem Edelgas unmittelbar von außen zugänglichen Oberfläche erhalten.

In bezug auf die Frage der Mittelwertbildung ist festzustellen, daß die nach dem Rückstoßverfahren ermittelte Korngröße nicht die „häufigste Korngröße" (Summe der Radien durch Anzahl der Körner) ist, sondern eine „mittlere Korngröße" unter Berücksichtigung des Gewichtes oder des Volumens der einzelnen Teilchen, nämlich die Kubikwurzel aus dem arithmetischen Mittel der Volumina aller Teilchen (solange die Teilchen $>R$ sind).

Bei Übertragung der mit den Emanationen erhaltenen Ergebnisse auf andere Gase ist zu bedenken, daß die Emanationsatome relativ groß sind (Durchmesser etwa 5 Å), daß ihre Wechselwirkung mit den Oberflächenkräften in engen Kapillaren eine andere sein wird als die von Gasatomen mit nicht abgeschlossener Elektronenschale und schließlich, daß infolge der extremen Verdünnung niemals Kapillarkondensation eintreten kann.

### b) Vergleich mit anderen Verfahren zur Oberflächenbestimmung.

Mit dem geschilderten Verfahren steht somit ein Hilfsmittel für die Untersuchung der für alle porösen Substanzen entscheidend wichtigen Ausdehnung der zugänglichen inneren Oberfläche zur Verfügung. Die mikroskopische Ausmessung der Oberfläche ist für feindisperse oder poröse Systeme naturgemäß unzureichend. Die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung ist begrenzt auf Teilchen etwa zwischen 10 und einigen hundert Å und liefert vor allem unmittelbar keine Oberflächengröße, sondern einen Mittelwert für die Größe der kohärent strahlenden Bereiche (Primärteilchen). Wieweit deren Begrenzungen als zugängliche Oberfläche zu zählen sind, hängt davon ab, ob die Primärteilchen zu größeren Sekundäraggregaten verwachsen sind oder nicht; letzteres wird nur relativ selten der Fall sein[43]). Sehr viel direkter und der Eigenart feindisperser und poröser Systeme angepaßter sind die Methoden, die sich auf die Ermittlung des Porenvolumens und der Porenweite oder auf Adsorptionsmessungen gründen, und in diese Gruppe ist auch das beschriebene Verfahren zu

[43]) Beobachtet z. B. an graphitierten Rußteilchen von U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel, Kolloid-Z. **96** (1941) 231, oder an aus Carbonyleisen gewonnenem Eisenpulver von D. Beischer, Z. Elektrochem. **44** (1938) 382. Vgl. hier auch die Arbeiten von R. Fricke und Mitarbeitern, z. B. (34), (43) und (51).

rechnen. Gegenüber der Oberflächenbestimmung aus Messungen der Porosität (aus Dichte und Schüttdichte) und der Porenweite (etwa mittels Kapillarkondensation oder Durchlässigkeitsmessungen)[44]) hat es den Vorzug, daß es keiner idealisierenden Annahmen bezüglich der Porenform und des Porengefüges bedarf[45]). Am ehesten vergleichbar ist die radioaktive Methode der Oberflächenbestimmungen mittels Adsorptionsmessungen. Der Vorzug der letzteren liegt darin, daß sie mit sehr viel einfacheren Mitteln durchführbar sind. Die Berechnung einer Oberflächengröße aus den unmittelbaren Meßergebnissen erfordert allerdings verschiedene zusätzliche Annahmen, und man kann, je nach dem gewählten Auswertungsverfahren, recht verschiedene Resultate erhalten[46]). Ein wesentlicher Vorzug der radioaktiven Methode tritt in Erscheinung, wenn Oberflächenänderungen mit der Temperatur, der Zeit usw. beobachtet werden sollen, da dies fortlaufend und gleichzeitig während des die Oberfläche verändernden Vorganges geschehen kann (vgl. II). Der Anwendungsbereich ist natürlich auf diejenigen Substanzen beschränkt, die sich mit der Muttersubstanz einer Emanation indizieren lassen (vgl. I). — Daß die ermittelte Oberfläche einer näheren Kennzeichnung bedarf, gilt hier wie für alle Methoden, die sich mit Oberflächenbestimmung befassen. Von Interesse wäre es, einmal an einem geeigneten System die Oberflächengröße mittels der verschiedenen Verfahren gleichzeitig zu bestimmen. Dabei ist ganz allgemein zu bedenken, daß bei feindispersen Systemen der Begriff „Oberfläche" nicht unabhängig von dem verwendeten Bestimmungsverfahren definiert werden kann, man vielmehr erst durch Bezugnahme auf ein bestimmtes Verfahren zu vergleichbaren Ergebnissen kommt. Man erhält also in diesen Fällen keine „absolute" Oberflächengröße, sondern eine an das betreffende Verfahren gebundene, konventionelle Maßzahl[46]).

### Zur Beobachtung der Edelgasdiffusion aus dem Diffusions-EV.

#### 1. Der Diffusionsanteil ($\varepsilon_D$) in dispersen Systemen.

Der Einfluß des Zusammenwirkens von Körnern auf den Diffusionsanteil am EV wurde bereits in (60), S. 192, diskutiert. Da man nach dem Vorangegangenen annehmen muß, daß auch die in ein

[44]) Vgl. K. E. Zimens, zitiert S. 32. [45]) Das gleiche gilt beim Vergleich mit mikroskopischer oder röntgenographischer Teilchengrößenbestimmung. [46]) Vgl. K. E. Zimens, zitiert S. 32.

zweites Korn eindringenden Rückstoßatome als Rückstoßanteil ($\varepsilon_{Ri}$) gemessen werden, ergibt sich die Berechtigung dafür, auch in dispersen Systemen bei der Ermittlung des Parameters $y$ aus dem $\varepsilon_D$ den aus $\varepsilon_R$ resultierenden Wert des Parameters $x$ einzusetzen, was beim Steckenbleiben der Rückstoßatome nicht mehr streng richtig wäre [siehe (60), S. 193]. Der Diffusionsanteil am EV ($\varepsilon_D$) kann zudem nach dem Vorangehenden nur bei hinreichend hohen Temperaturen in Erscheinung treten (bei niedrigen Temperaturen ist das $\varepsilon_D$ zu klein, um neben dem $\varepsilon_R$ (genauer: dem $\varepsilon_{Ri}$) gemessen zu werden; der auf EV-Temperaturkurven beobachtete Anstieg zwischen Raumtemperatur und bestimmten, nicht zu hohen Temperaturen stellt vielmehr die Zunahme des $\varepsilon_{Ri}$ mit der Temperatur dar). Bei höheren Temperaturen, bei denen also schließlich $\varepsilon_D \gg \varepsilon_R$ ist, spielt aber die Frage, ob die Rückstoßatome teilweise steckenbleiben oder nicht, keine Rolle mehr, da dann $\varepsilon_D$ praktisch unabhängig von $x$ wird und durch Gleichung (1) dargestellt werden kann. Es sei hier nochmals, wie schon in II, hervorgehoben, daß die Bestimmung der Fremddiffusionskonstante für das Edelgas und ihres Temperaturkoeffizienten wesentlich sicherer wird, wenn man die eine Variable, nämlich $r_0$, festhält [siehe II, Gleichung (4)], also mit vorerhitzten Präparaten arbeitet. Andernfalls gehen auch die Fehler bei der Bestimmung der Änderungen von $r_0$ in die Werte für $D$ ein, noch dazu quadratisch.

Aus den Veränderungen des Temperaturkoeffizienten der Edelgasdiffusion erhält man einen Einblick in den jeweiligen Zustand des Kristallgitters. Erst bei im Verhältnis zum Schmelzpunkt hinreichend hohen Temperaturen beobachtet man einen einheitlichen Diffusionsvorgang mit einem Temperaturkoeffizienten, der der Edelgasdiffusion durch das im Fehlordnungsgleichgewicht befindliche Kristallgitter entspricht. Auch im Gebiete der Ungleichgewichtszustände können Strukturänderungen, die in einem engen Temperaturbereich vor sich gehen, an Änderungen der Diffusionskonstante erkannt werden.

Als „Diffusionsanteil am EV" ($\varepsilon_D$) werden, wie dargelegt wurde, alle diejenigen Emanationsatome gemessen, deren Diffusionszeit vom Endpunkt ihrer Rückstoßbahn bis in den das Präparat umgebenden Gasraum nicht mehr klein ist gegen ihre mittlere Lebensdauer (S. 12 ff.). Der gemessene Diffusionskoeffizient kann sich dabei möglicherweise zusammensetzen aus der Diffusion im ungestörten Gitter, an Korngrenzen usw. Die Diffusionszeit darf natürlich nicht zu groß werden.

Als kleinste mit Radon noch meßbare Diffusionskonstante wurde in (60) eine solche von $10^{-22}$ cm²/sec abgeschätzt. Für *Tn* gilt entsprechend $D = 10^{-18}$ cm²/sec und für *An*-Messungen: $D = 10^{-7}$ cm²/sec[47]).

### 2. Die Eigenarten bei der Untersuchung der Fremddiffusion mittels Einbau radioaktiver Edelgase.

Die Untersuchung der Edelgasdiffusion mittels Einbau radioaktiver Atomarten zeichnet sich durch gewisse Besonderheiten aus. Zunächst einmal können die Edelgase mit dem Festkörper keine neue Phase bilden, wodurch in anderen Fällen, z. B. bei der Diffusion von Wasserstoff durch Palladium, Komplikationen möglich sind[48]). Weiterhin sei auf folgendes kurz hingewiesen. Auch wenn das Edelgas in dem festen System praktisch gar nicht löslich ist, kann dadurch, daß es erst im Innern des Gitters gebildet wird, die Diffusion untersucht werden. In idealer Weise gelingt dies in den Fällen, wo allein durch Bestrahlung ein radioaktives Edelgas infolge einer Kernumwandlung entsteht, wie z. B. bei der Neutronenbestrahlung von Kaliumverbindungen (vgl. I). Gegenüber den sonstigen Messungen der Gasdiffusion durch feste Körper fallen — bei homogenem Einbau der das Edelgas bildenden Atomart und Vermeidung von Adsorptionseffekten — alle Reaktionen an den Phasengrenzflächen weg. Diese sind häufig für die Untersuchung des reinen Diffusionsvorgangs recht störend und müssen dann durch geeignete, oft schwierige Maßnahmen unterdrückt oder ihr Einfluß ermittelt werden[49]). Da die Edelgase von vornherein atomar sind, braucht nicht erst, wie bei anderen Gasen, in der Grenzfläche eine Aufspaltung der Moleküle in Atome der Eindiffusion vorauszugehen. Die Edelgase sind andererseits wenig deformierbar, und die natürlich radioaktiven sind relativ groß (Atomdurchmesser von *Rn* etwa 5 Å)[49]). Über den atomaren Mechanismus

[47]) In der Tabelle 3 von (60) wurden unrichtigerweise alle $D$-Werte nach Gleichung (60: 25), also unter der Voraussetzung $x \ll 1$ errechnet, die aber für $r_0 < 10^{-3}$ cm immer weniger zutrifft. Für die kleinen Korngrößen sind daher die zu den $\varepsilon_D$-Werten angeführten $y$-Werte zu groß und dementsprechend die errechneten $D$-Werte der Tabelle etwas zu klein. Richtig werden die $D$-Werte in der Weise errechnet, daß aus $\varepsilon_D$ und $x = R/r_0$ ($R = 3 \cdot 10^{-6}$ cm gesetzt) aus dem Diagramm der Abb. 2 in II das zugehörige $y$ abgelesen und dann nach Gleichung (13) in II die Diffusionskonstante ermittelt wird. [48]) Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden (Th. Steinkopff) 1937, S. 26 und 118ff. [49]) Vgl. zu den hier angeschnittenen Fragen auch R. Seeliger, Naturwiss. **30** (1942) 461; J. D. Fast, Chem. Weekbl. **38** (1941) 2 und 19, oder Philips' Techn. Rdsch. **6** (1941) 369; **7** (1942) 73.

bei der Diffusion, d. h. über die Art der für die Diffusion des Edelgases maßgebenden Fehlordnung und damit über die nähere Bedeutung der für die Emanationsdiffusion ermittelten Aktivierungsenergien, können noch keine sicheren Aussagen gemacht werden[50]).

**3. Das Auftreten abnorm großer Temperaturkoeffizienten für die Edelgasdiffusion bei hohen Temperaturen; das Diffusions-EV für plättchenförmige Teilchen; die quantitative Formulierung des „Spitzeneffektes".**

Wie bereits in II, S. 118, dargelegt wurde, kann auf EV-Temperaturkurven bei hohen Temperaturen ein viel zu großer Temperaturkoeffizient für die Edelgasdiffusion gefunden werden. Es wurde zunächst an die Möglichkeit gedacht, daß hier ein Einfluß der Teilchenform in Erscheinung tritt: Weichen nämlich die Teilchen von der Kugelform, für die die Beziehungen für $\varepsilon_D$ abgeleitet wurden [(60), S. 183], extrem ab, liegen etwa flache plättchenförmige Scheiben vor, so könnte folgendes eintreten: Solange (bei niedrigen Temperaturen) Emanationsatome nur aus der äußersten Randschicht durch Diffusion entweichen können, spielt die Form praktisch keine Rolle; wird aber bei steigender Temperatur das „emanierende Volumen", d. h. das Volumen, aus dem Emanationsatome durch Diffusion innerhalb ihrer Lebenszeit entweichen können, immer größer und schließlich nicht mehr klein im Verhältnis zum Gesamtvolumen (so daß man in das „Erschöpfungsgebiet" kommt, vgl. Abb. 2 in II), so könnte der Anstieg des $\varepsilon_D$ mit der Temperatur in andersgeformten Teilchen steiler sein als in kugelförmigen. Es wurde daher die Beziehung zwischen $\varepsilon_D$, der Teilchengröße und der Diffusionskonstante auch einmal für plättchenförmige Teilchen abgeleitet. Obgleich sich die genannte Vermutung in diesem Fall nicht bestätigt hat, sei die Gleichung für das $\varepsilon_D$ bei plättchenförmigen Teilchen hier wiedergegeben, da es für andere Zwecke einmal nützlich sein kann, sie bei der Hand zu haben.

Nach (60), S. 183ff. gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + AC - \lambda c = 0, \tag{21}$$

wobei dieselben Bezeichnungen wie bei Flügge und Zimens gewählt sind, nur daß an Stelle der $r$-Richtung allgemeiner die $x$-Richtung getreten ist. Das Glied $AC \cdot q(r)$ ist weggelassen, d. h. wir beschränken uns hier auf den Fall, daß $\varepsilon_R = 0$

[50]) Von R. Jagitsch [zitiert S. 55 unter (84) und frühere Arbeiten] wurden bereits diesbezügliche, aber noch problematische Vorstellungen entwickelt (vgl. auch II, S. 125).

bzw. $\varepsilon_R \ll \varepsilon_D$ ist. Die Integration dieser Differentialgleichung unter Einführung der Randbedingungen für eine Platte, deren Dicke $b$ klein gegen die übrigen Dimensionen ist, führt zu der Lösung:

$$c = \frac{A \cdot C \cdot D}{\lambda}\left(1 - \frac{\mathfrak{Cof}\,(\sqrt{\lambda/D}\,x)}{\mathfrak{Cof}\,(\sqrt{\lambda/D}\,b/2)}\right). \tag{22}$$

Daraus folgt für das Konzentrationsgefälle an der Oberfläche

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=b/2} = \frac{\pm A \cdot C \cdot D}{\lambda} \cdot \sqrt{D/\lambda}\ \mathfrak{Tang} \sqrt{\frac{\lambda \cdot b}{D \cdot 2}} \tag{23}$$

und unter Einführung von

$$y' = \frac{b}{2}\sqrt{\frac{\lambda}{D}} \tag{24}$$

für das EV:

$$\varepsilon_D = \frac{\mathfrak{Tang}\, y'}{y'}. \tag{25}$$

Diese Gleichung tritt also für plättchenförmige Teilchen an die Stelle von Gleichung (60: 15) [hier Gleichung (1)]. Für $y' > 4$ gilt bereits in sehr guter Näherung:

$$\varepsilon_D = \frac{1}{y'}. \tag{26}$$

Wie gesagt, führte die Auswertung der fraglichen EV-Kurven mittels dieser Gleichung für plättchenförmige Teilchen nicht zum Ziel, indem sich wieder bei den höchsten Temperaturen ein zu steiler Anstieg auf der $\log D - 1/T$-Kurve zeigte. Auf den EV-Temperaturkurven braucht ein solch übermäßig steiler Anstieg nicht in Erscheinung zu treten, da sich dem zu steilen Anstieg der Effekt überlagert, daß man bei höheren EV (festgelegt durch die Korngröße) in das „Erschöpfungsgebiet" (vgl. S. 34 und 40) kommt und bei hohen EV-Werten die Kurven daher einen Wendepunkt aufweisen müssen, so wie es z. B. die in II, Abb. 2, dargestellte Kurve 1 deutlich zeigt. Eine Erklärung der zu hohen EV-Werte kann vielmehr, wie bereits in II, S. 119, dargelegt, darin gesucht werden, daß bei der laufenden Erhitzung keine stationären Zustände beobachtet werden und ein „Spitzeneffekt" auftritt. Als Ergänzung zu der qualitativen Behandlung dieses Effektes in I, S. 34, sei hier noch die quantitative Formulierung der Erscheinung gegeben.

In einem Raum $R$ mit großer Platzwechselgeschwindigkeit[51]) zerfalle die Muttersubstanz $A$, deren Menge $a$ praktisch konstant sei, mit der Zerfallskonstanten $A$ in die Emanation $B$ (jeweils vorhandene Menge $= b$). Diese zerfällt dann weiter mit der Zerfallskonstanten $\lambda$ und kann zudem aus dem Raum $R$ mit der Geschwindigkeitskonstanten $k$ herausdiffundieren. Im Gegensatz zu $A$ und $\lambda$ ist $k$ temperatur-

[51]) Zwecks schnellen Ausgleiches der durch die Diffusion auftretenden Konzentrationsunterschiede. Ohne diese Voraussetzung, d. h. unter Berücksichtigung der räumlichen Konzentrationsverteilung, wurde das gleiche mathematische Problem bei Flügge und Zimens, (60) S. 213/214 (zu anderen Zwecken) behandelt.

abhängig ($k'$ für $T'$ und $k''$ für $T''$). Die vollständige Differentialgleichung für die Änderung von $b$ mit der Zeit ist dann:

$$\dot{b} = A a - (\lambda + k) \cdot b. \tag{27}$$

Für den stationären Zustand gilt also:

$$\frac{b_{stat.}}{a} = \frac{A}{\lambda + k}. \tag{28}$$

Mit der Anfangsbedingung $b = b_0$ für $t = 0$ lautet die Lösung von (27), wenn mit $b_\infty$ der nach hinreichend langer Wartezeit ($t = \infty$) sich einstellende stationäre Wert bezeichnet wird:

$$b(t) = b_\infty + (b_0 - b_\infty)\, e^{-(\lambda + k)t}. \tag{29}$$

Man ersieht: Für $t = 0$ ist $b(t) = b_0$ und für $t = \infty$ wird $b(t) = b_\infty$, wie es sein muß. Für den Fall, daß die Emanationsmenge bis auf Null abnehmen würde, ergibt sich einfach die für die Abklingung eines radioaktiven Präparates geltende Beziehung $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$, nur steht im Exponenten entsprechend der zusätzlichen Diffusion $(\lambda + k)$.

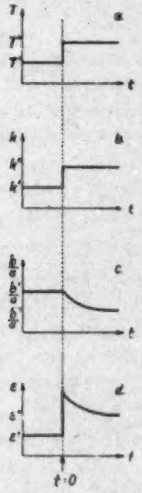



Abb. 6. Die Veränderungen der Geschwindigkeitskonstante $k$ und der Größen $b/a$ [Gleichung (31)] und $\varepsilon$ [Gleichung (30)] bei plötzlicher Änderung der Temperatur von $T'$ auf $T''$.

Das $\varepsilon_D$ (allein dessen Veränderungen sind für den Spitzeneffekt verantwortlich) ist nun definiert als das Verhältnis der aus dem Raum $R$ je Zeiteinheit herausdiffundierenden Menge zu der je Zeiteinheit aus der Muttersubstanz gebildeten Menge Emanation [52]:

$$\varepsilon = \frac{k \cdot b}{A \cdot a}. \tag{30}$$

Diese Definition gilt allerdings nur für stationäre Zustände. Im nichtstationären Fall kann nämlich, wie sich sofort zeigen wird, das nach (30) definierte EV über 100% anwachsen, was nicht sinnvoll wäre. Für diesen Fall muß daher die Definition des EV nach Flügge und Zimens [53]) allgemeiner gefaßt werden. Das, was als „Aktivität" in der Strömungsapparatur unmittelbar gemessen wird, ist aber der Wert $k \cdot b$. Gerade die Änderungen der durch (30) definierten Größe interessieren also hier.

Die Vorgänge bei einer Änderung der Temperatur von $T'$ auf $T''$ zur Zeit $t = 0$ sind in den Abb. 6a bis d dargestellt: Bei diskontinuierlicher Änderung der Temperatur (Abb. 6a) springt $k$ vom Wert $k'$ auf den neuen Wert $k''$ (Abb. 6b). Die im Raum $R$ vorhandene Emanationsmenge oder auch der Wert $b/a$ nimmt hingegen nicht sprunghaft ab, sondern (Abb. 6c) vom Wert $b'/a = b_0/a$ auf den neuen stationären Wert $b''/a = b_\infty/a$ entsprechend Gleichung (29). Da nach (28):

$$\frac{b_0}{a} = \frac{A}{\lambda + k'} \quad \text{und} \quad \frac{b_\infty}{a} = \frac{A}{\lambda + k''}, \tag{31}$$

[52]) Vgl. Flügge-Zimens, (60) S. 181. [53]) (60) S. 212.

so ist also der zeitliche Verlauf der Änderung von $b/a$ gegeben durch:

$$\frac{b(t)}{a} = \frac{A}{\lambda + k''} + \left(\frac{A}{\lambda + k'} - \frac{A}{\lambda + k''}\right) e^{-(\lambda + k'')t}. \tag{32}$$

Entsprechend kann sich auch das durch Gleichung (30) definierte $\varepsilon$ nicht sprunghaft auf den neuen Wert einstellen, sondern nur kontinuierlich. Für $t = 0$ geschieht aber beim $\varepsilon$ noch etwas Besonderes: Das stationäre EV ist nach (28) und (30) gegeben durch:

$$\varepsilon_{\text{stat.}} = \frac{k}{\lambda + k}. \tag{33}$$

Für $t < 0$ gilt also:

$$\varepsilon' = \frac{k'}{\lambda + k'}, \tag{34}$$

für $t = \infty$ entsprechend:

$$\varepsilon'' = \frac{k''}{\lambda + k''}; \tag{35}$$

und für $t = 0$ folgt aus (30) bzw. (31):

$$\varepsilon_{(t=0)} = \frac{k'' \cdot b_0}{A \cdot a} = \frac{k''}{\lambda + k'}. \tag{36}$$

In Gleichung (36) steht also bereits der neue Wert der Geschwindigkeitskonstanten, nämlich $k''$, aber noch der ursprüngliche Wert der vorhandenen Emanationsmenge, nämlich $b_0$, entsprechend der Tatsache, daß sich $k$ bei $t = 0$ unmittelbar von $k'$ auf $k''$ erhöht, während zunächst noch $b/a = b_0/a$ ist. Anders ausgedrückt: Bei einer plötzlichen EV-Steigerung (hier durch die plötzliche Temperaturerhöhung bewirkt) muß die dem niedrigeren EV entsprechend im Präparat verbliebene Emanationsmenge ($b_0$) erst durch relativ langsame Diffusion auf die dem höheren EV entsprechende geringere Menge ($b_\infty$) abnehmen. Für $t > 0$ fällt also $\varepsilon_D$ von dem Wert entsprechend Gleichung (36) auf den Wert entsprechend Gleichung (35) ab, in gleicher Weise, wie nach Gleichung (29) $b_0/a$ auf $b_\infty/a$ abnimmt:

$$\varepsilon(t) = \frac{k''}{\lambda + k''} + \left(\frac{k''}{\lambda + k'} - \frac{k''}{\lambda + k''}\right) e^{-(\lambda + k'')t} \tag{37}$$

oder:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon'' + (\varepsilon_{\text{Spitze}} - \varepsilon'') e^{-(\lambda + k'')t}. \tag{37a}$$

Abb. 6d gibt den hierdurch gegebenen Verlauf des $\varepsilon(t)$ mit dem „Spitzeneffekt" bei $t = 0$ wieder.

Man entnimmt aus Gleichung (37) auch folgendes: Die Höhe der auftretenden Spitze ist außer von dem Unterschied zwischen $k'$ und $k''$ auch von der Zerfallskonstante $\lambda$ abhängig: Ist $\lambda$ groß wie beim *An*, so daß $\lambda + k' \approx \lambda + k''$, so ist die Spitze klein; ist $\lambda$ sehr klein, wie beim *Rn*, so kann man für die Klammer in (37) setzen: $((k''/k') - 1)$, d. h. die auftretende Spitze im „EV" kann beliebig hoch sein. Wie gesagt, ist es daher auch nicht sinnvoll, die durch (30) definierte Größe bei nichtstationären Verhältnissen als EV zu bezeichnen, obgleich sie die unmittelbar beobachtete Meßgröße darstellt.

Nach geringer Umformung ersieht man aus Gleichung (37) noch weiteres: Aus (33) folgt für die Größe $(\lambda + k)$:

$$\lambda + k = \frac{\lambda}{1 - \varepsilon} = \frac{1}{(1 - \varepsilon)\tau},$$

wobei $\tau = 1/\lambda$ die mittlere Lebensdauer der Emanation ist. An Stelle von (37a) kann man also schreiben:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon'' + (\varepsilon_{\text{Spitze}} - \varepsilon'')\, e^{-t/(1-\varepsilon'')\tau}. \qquad (37\,b)$$

Man entnimmt daraus: Die Geschwindigkeit, mit der sich der stationäre Zustand einstellt (Abb. 6c und d), hängt außer von der Lebensdauer der Emanation auch von der Höhe des EV ab. Und zwar vollzieht sich bei kleinem $\varepsilon''$ die Einstellung in einer Zeit, die mit der Lebensdauer vergleichbar ist, bei großem $\varepsilon''$ dagegen sehr viel schneller[54]). Je höher die Spitze ist, desto schneller wird sie also auch abklingen.

Derartig zustande kommende Spitzen auf EV-Temperaturkurven müssen sich natürlich eindeutig durch Messung der stationären EV-Werte vermeiden lassen[55]). Über die Vor- und Nachteile der Erscheinung siehe I, S. 34f. und 45. Praktische Beispiele findet man hier S. 47 ff.

### 4. Einige Bemerkungen zu Messungen der Gasdurchlässigkeit und der Gasdiffusion in Poren mittels radioaktiver Edelgase ohne Einbau aktiver Atomarten.

Infolge der leichten Nachweisbarkeit unwägbarer Spuren, ja schließlich einiger weniger Atome eignen sich die radioaktiven Edelgase besonders gut für Messungen der Gasdurchlässigkeit. Eine einfache Apparatur wurde von PANETH[56]) angegeben. BARANOW und GRATSCHEWA haben in mehreren Arbeiten (45) (46) (48) (49) die Durchlässigkeit von Gesteinen und die Diffusion der Emanation in verschiedenen Bodensorten untersucht. Es nimmt wunder, daß für die überaus umfangreichen Untersuchungen, die über die Durchlässigkeit wie über die Permeabilität bereits vorliegen[57]), die Emanationen noch

---

[54]) Vgl. auch FLÜGGE-ZIMENS, (60) S. 213/214.

[55]) Die in II, S. 120, Anm. 1, genannte Beobachtung, daß trotz Messung stationärer Zustände ein zu großer Temperaturkoeffizient auftrat, wurde bei Aufnahme einer Stufenisotherme (II, S. 32) mit einem vorerhitzten $\alpha$-$Fe_2O_3$-Präparat gemacht. Es wird dabei aber vermutlich ein Versuchsfehler vorgelegen haben, der etwa dadurch verursacht sein kann, daß die Änderungen des Anodenstromes $\Delta I_A$ in diesem Falle dem EV nicht proportional waren. Eine Nachprüfung der Beobachtung ist zur Zeit leider nicht möglich. (Eine andere Möglichkeit dafür, daß ein zu steiler Temperaturanstieg auf der lg $D$-$1/T$-Kurve resultiert, ist die, daß der gemessene $\varepsilon_R$-Wert und damit der benutzte $x$-Wert wesentlich zu klein ist.)

[56]) F. PANETH, Z. angew. Chem. 35 (1922) 549, oder Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie II, 2 (1925) 1035.

[57]) Für die Durchlässigkeit vgl. E. MANEGOLD, Kolloid-Z. 81 (1937) 269, für die Permeabilität E. MANEGOLD, Kolloid-Z. 82, 269; 83, 146 und 299. Vgl. auch das Verfahren von F. H. MÜLLER, Physik. Z. 42 (1941) 48.

relativ wenig angewendet worden sind. Viele Beziehungen lassen sich knüpfen zu den zahlreichen Untersuchungen über die Durchlässigkeit von Mineralien, Gläsern, Kristallen und organischen Verbindungen für Helium, wie sie von PANETH, URRY, RALEIGH und anderen durchgeführt worden sind[58]).

Hier sei noch auf eine Möglichkeit hingewiesen, wie unter Umständen bei porösen Systemen die Diffusionskonstante in den Poren aus dem EV ermittelt werden kann. Die Ausnutzbarkeit der aktiven Zentren im Innern von porösen Katalysatorkörnern hängt von der Konkurrenz zwischen Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit ab. Wird für das Innere der Körner die Diffusionszeit größer als die Reaktionszeit, so fallen diese Bereiche für die katalytische Wirkung aus, es tritt eine Verarmung in den Poren auf[59]). Für die experimentelle Prüfung der entwickelten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Ausnutzbarkeit und Porenlänge (bzw. Korngröße), Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Diffusionskonstante[59]) wird es von Wichtigkeit sein, die Diffusionskonstante eines Gases in dem Porensystem auf einem unabhängigen Wege experimentell zu bestimmen. Dies kann unter Umständen mit Hilfe einer EV-Messung geschehen, und zwar in folgender Weise.

Formt man aus der zu untersuchenden Substanz unter Zusatz einer emanationsliefernden Atomart eine Kugel und mißt deren Radius ($r$) und EV ($\varepsilon$), so läßt sich daraus nach[60]):

$$D = \frac{\varepsilon^2 \cdot r^2 \cdot \lambda}{9} \qquad (27)$$

eine Diffusionskonstante bestimmen. Man betrachtet dabei also die gesamte Kugel als „Korn" und das gesamte EV als Diffusions-EV. Kann man es so einrichten, daß die Gitterdiffusion keine Rolle spielt oder eliminiert werden kann, so mißt man damit die Diffusionskonstante für die Diffusion der Edelgasatome in den Poren der Substanz (unter Umständen in Abhängigkeit von der Packungsdichte usw.). Einer solchen Versuchsführung könnte in gewissen Fällen der Vorzug zu geben sein gegenüber der üblichen, bei der die poröse Substanz als Trennwand dient, durch die hindurch die Diffusion erfolgt, und bei der eine experimentelle Schwierigkeit darin besteht, zu verhindern, daß nur die Diffusion in den Makroporen und Zwischenräumen gemessen wird[61]). Aus der Diffusionskonstante in den Poren kann nach Gleichung (11) ein mittlerer Porenradius und damit auch wieder die innere Oberfläche der Poren ermittelt werden. Entsprechende Experimente liegen noch nicht vor.

Die aus dem EV ermittelte Diffusionskonstante für die Porendiffusion kann außer im Hinblick auf die Verarmungserscheinungen in Poren auch zur Bestimmung der spezifischen Permeabilität ausgewertet werden. Als solche wird im Anschluß an

---

[58]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von RALEIGH, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 350, sowie (A) **168** (1937) 376. Ferner: F. PANETH und K. PETERS, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 253; W. D. URRY, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3887; **55** (1933) 3242; P. L. SMITH und N. W. TAYLOR, J. Amer. ceram. Soc. **23** (1940) 139. [59]) Vgl. K. E. ZIMENS, zitiert S. 32. [60]) Vgl. (60), S. 202. [61]) Vgl. z. B. E. WICKE, Kolloid-Z. **97** (1941) 135.

Manegold[62]) das Verhältnis der Diffusionskonstante bei der Diffusion durch den porösen Körper zu der Diffusionskonstante bei freier Diffusion in dem die Poren füllenden Medium bezeichnet. Dieser Quotient ist (unter gewissen Voraussetzungen, wie Wegfall von Oberflächendiffusion u. a.) eine reine Materialkonstante, unabhängig von der Natur der diffundierten Teilchen. Die gemessene Diffusionskonstante ist also nur durch diejenige für die Diffusion in dem betreffenden Medium[63]) zu dividieren.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man bei derartigen Untersuchungen nicht mehr allein auf die schweren Edelgase Radon und und Isotope angewiesen ist, sondern (zum mindesten in naher Zukunft) auch mit künstlich radioaktivem Argon, Krypton oder Xenon arbeiten kann[64]).

## Anhang:

### Die Umwandlung $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck.

Die in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Messungen am $Fe_2O_3$ wurden auch bis zu hohen Temperaturen (1500°) ausgedehnt, um eventuell die Umwandlung $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$ beobachten zu können. Tatsächlich wurde gefunden, daß sich diese Umwandlung mittels EV-Messungen sehr einfach studieren läßt. Da diese Versuche in absehbarer Zeit nicht fortgesetzt und gesondert beschrieben werden können, andererseits sich aus den bereits vorliegenden Messungen eine anschauliche Bestätigung gewisser von Schmahl[65]) auf ganz anderen Wegen erhaltener Ergebnisse ergibt, soll hier kurz darüber berichtet werden.

---

[62]) E. Manegold, Kolloid-Z. 82 (1938) 26. [63]) Die Diffusionskonstanten in Luft und verschiedenen Flüssigkeiten sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| für *Rn*, *Tn* und *An* | in Luft: | $0{\cdot}10$ cm²/sec | a) |
| für *Rn* bei 18° C | in Wasser: | $1{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec | b) |
| | in Benzol: | $2{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$ „ | c) |
| | in Toluol: | $2{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$ „ | c) |
| | in Alkohol: | $2{\cdot}69 \cdot 10^{-5}$ „ | c) |

a) Mittel verschiedener Verfasser nach Gmelin, Band Edelgase. Die zu erwartenden Unterschiede zwischen den drei Emanationen (die Diffusionskonstanten verhalten sich umgekehrt proportional wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten) liegen weit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. b) Mittel aus den gut übereinstimmenden Werten von E. Rona, Z. physik. Chem. **92** (1917) 213, und E. Ramstedt, Medd. Nobelinstitut **5** (1919) Nr. 5; Chem. Zbl. **1919 I**, 993. c) Nach E. Rona, loc. cit. [64]) Vgl. I, S. 37ff. [65]) N. G. Schmahl, Z. Elektrochem. **47** (1941) 821.

Ein $Fe_2O_3$-Präparat[66]) wurde mehrfach nacheinander in der Strömungsapparatur unter Verwendung von Sauerstoff als Trägergas mit 10°/min bis 1490° erhitzt. Die mit der automatischen Registrierapparatur (I, S. 27) erhaltenen Originalkurven verschiedener Erhitzungen sind in den Abb. 7 bis 9 wiedergegeben, zwecks Raumersparnis erst

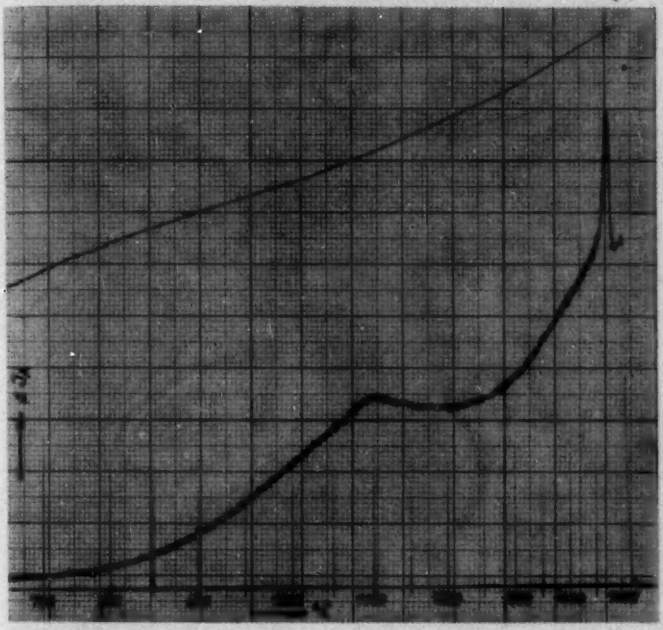


Abb. 7. Die Veränderungen der Emanationsabgabe eines vorerhitzten $Fe_2O_3$-Präparates beim Erhitzen mit 10°/min; 2. Erhitzung in $O_2$.

ab Temperaturen >600°. Die danach gezeichneten EV-Temperaturkurven bringt Abb. 10a. Es interessiert hier nur der Verlauf bezüglich der Umwandlung in das $Fe_2O_4$, die, wie man sieht, zu einer steilen

[66]) Das Präparat wurde hergestellt aus einem nach der Urotropinmethode von Glemser (Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 158) gewonnenen $\alpha$-$FeOOH$ (vgl. II, S. 111). Dieses wurde 3 Stunden bei 1200° gealtert und dann mit 10°/min bis 1460° in Luft vorerhitzt.

Spitze bei etwa 1470° Veranlassung gibt. Da die Emanation vom Präparat bis in die Meßkammer etwa 1 Minute braucht (vgl. I, S. 30), ist hiernach die Dissoziationstemperatur des $Fe_2O_3$ bei 760 mm Sauer-

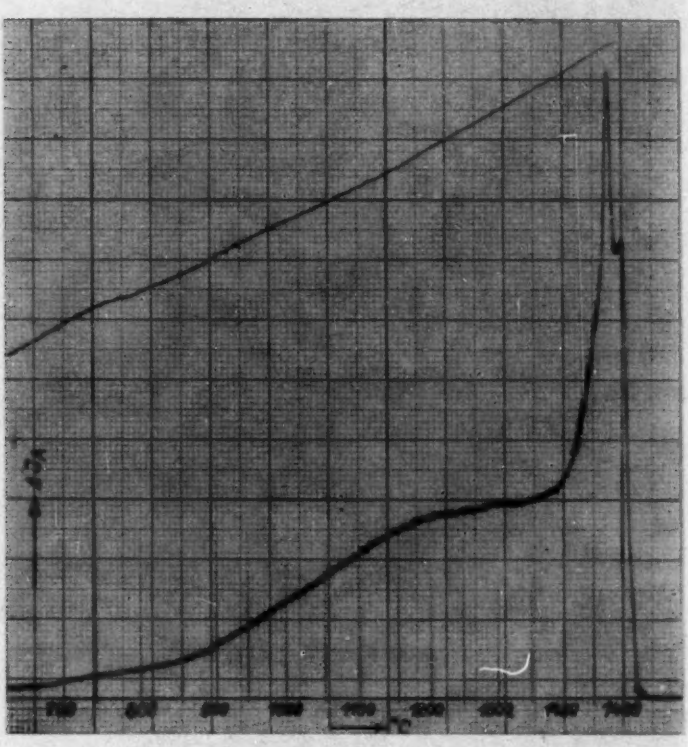


Abb. 8. Die Veränderungen der Emanationsabgabe eines vorerhitzten $Fe_2O_3$-Präparates beim Erhitzen mit 10°/min; 3. Erhitzung in $O_2$.

stoffdruck zu 1460° anzunehmen. Wird statt in Sauerstoff in Luft erhitzt, so liegt die EV-Spitze, wie man aus Abb. 11 und 10b entnimmt, bereits bei 1405°, woraus für die Dissoziationstemperatur bei 159 mm Sauerstoffdruck eine Temperatur von 1395° folgt. Diese Werte stehen in bester Übereinstimmung mit den von SCHMAHL beobachteten und bestätigen so dessen Ergebnisse auf einem unabhängigen Wege.

Die in Abb. 7 bis 11 wiedergegebenen Kurven stellen im übrigen anschauliche Beispiele für das Auftreten von „Spitzeneffekten" dar.

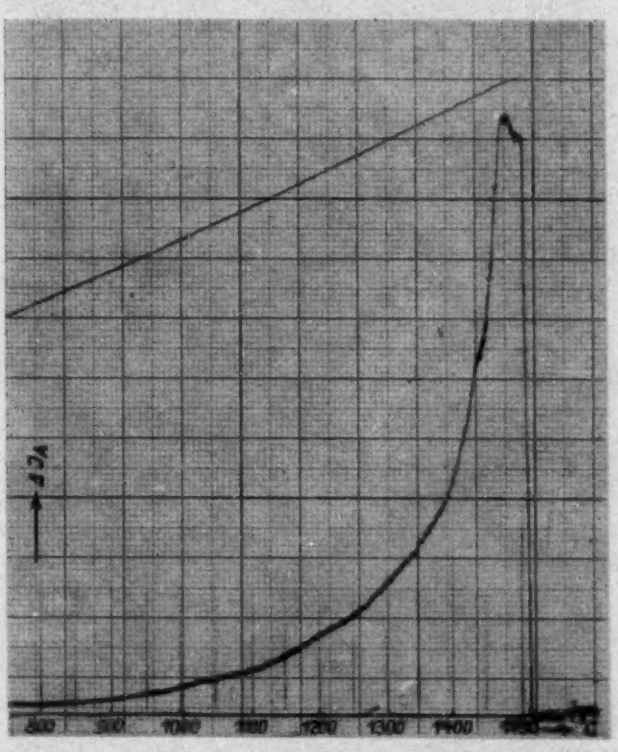


Abb. 9. Die Veränderungen der Emanationsabgabe eines vorerhitzten $Fe_2O_3$-Präparates beim Erhitzen mit 10°/min; 6. Erhitzung in $O_2$.

## Zusammenfassung.

Das 1. Kapitel behandelt den Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen und die Kennzeichnung der nach dem Rückstoßverfahren bestimmten Oberflächengröße.

1. Es wird zunächst gezeigt, daß bei der Oberflächenbestimmung aus dem Rückstoß-EV keine Annahmen über die Kornform erforderlich sind, daß vielmehr die Unebenheiten der Kornoberfläche

bis herab zu solchen der Größenordnung der Rückstoßreichweite ($\approx 3 \cdot 10^{-6}$ cm) mit erfaßt werden.

2. In dispersen Systemen (im Falle des „Zusammenwirkens" vieler Körner) ist der durch Rückstoß direkt entweichende Bruchteil der Emanationsatome vernachlässigbar klein, das gemessene EV ($>1\%$) muß folglich durch Diffusion zustande kommen. Dies heißt aber, daß die mit zwei Emanationen gemessenen EV zueinander in dem durch die Gleichung (1) für das $\varepsilon_D$ gegebenen Verhältnis stehen müssen. Diese „Wurzelbeziehung" verlangt, daß bei nicht zu großen EV die $\varepsilon_D$-Werte sich umgekehrt verhalten müssen wie die Wurzeln aus den Zerfallskonstanten, also daß z. B. $\varepsilon_{D,Rn} = 78 \cdot \varepsilon_{D,Tn}$ ist.

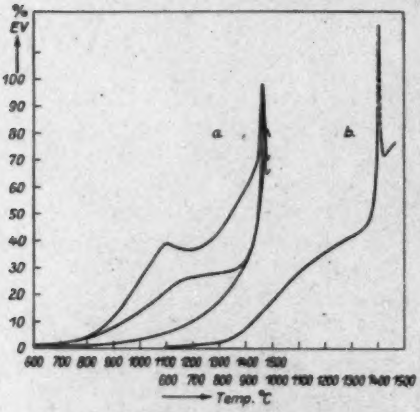



Abb. 10. Die EV-Temperaturkurven a) nach den Abb. 7, 8 und 9, b) nach Abb. 11.

3. Die Tatsache, daß bei Messungen mit zwei Emanationen EV-Werte beobachtet werden, die keineswegs der „Wurzelbeziehung" genügen (die andererseits aber auch nicht als direkter Rückstoßanteil zu deuten sind), führt notwendig zu der Annahme, daß es Teilbereiche im dispersen System mit so hoher Diffusionskonstante geben muß, daß aus ihnen die Emanationsatome zu 100% entweichen können. Die aus diesen Teilbereichen stammenden Emanationsatome können also von den durch Rückstoß direkt in den freien Gasraum gelangten nicht ohne weiteres unterschieden werden, und ihr Anteil am EV wird daher mit „indirekter Rückstoßanteil" ($\varepsilon_{Ri}$) bezeichnet, während der bisher als Rückstoßanteil bezeichnete genauer „direkter Rückstoßanteil" ($\varepsilon_{Rd}$) genannt wird. Das „Rückstoß-EV" stellt die Summe $\varepsilon_{Rd} + \varepsilon_{Ri}$ dar.

4. Als diejenigen Bereiche im Festkörper, die zu 100% emanieren, werden die von den Emanationsatomen erschmolzenen Rückstoßtrichter angesehen. Zwar wird dieser Trichter eher wieder erstarren, als ein Herausdiffundieren der Emanationsatome aus der Schmelze mög-

lich ist, jedoch erscheint die Annahme plausibel, daß die geschmolzenen Bereiche zunächst in einen stark gestörten oder gar quasiamorphen Zustand übergehen. Eine nähere Überlegung zeigt, daß die Emanationsatome aus Bereichen von der Größe der Rückstoßtrichter bereits

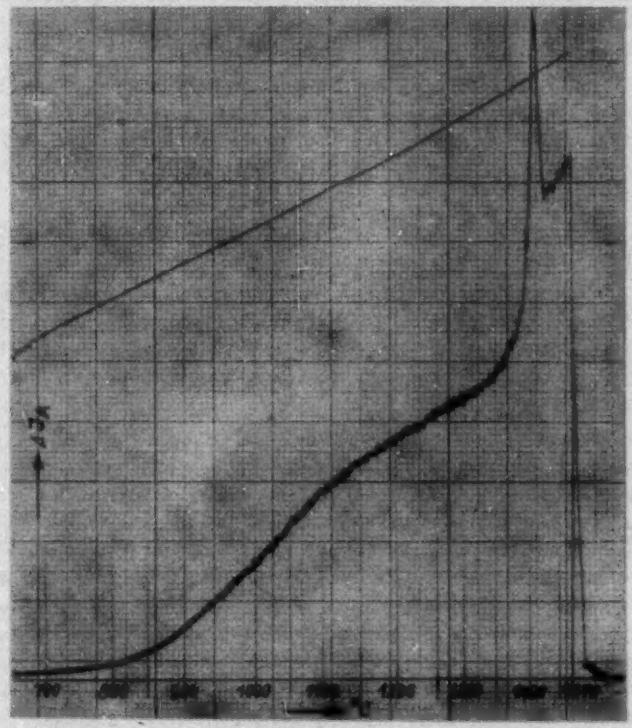


Abb. 11. Die Veränderungen der Emanationsabgabe eines vorerhitzten $Fe_2O_3$-Präparates beim Erhitzen mit 10°/min in Luft.

zu 100% entweichen können, wenn die Diffusionskonstante — für *Tn* z. B. — nur größer als $10^{-12}$ cm²/sec wird. Dies ist also die notwendige und hinreichende Bedingung für den Grad der Störung oder Unordnung in den „Störtrichtern". Notwendig ist ferner, daß die Emanationsatome hinreichend schnell aus den Poren herausdiffundieren können,

was, wie gezeigt wird, selbst in sehr engen Poren mit KNUDSENscher Diffusion der Fall ist (Porenlänge $< 1$ mm vorausgesetzt). Die auf ihrer Rückstoßbahn aus einer inneren Oberfläche austretenden und dann eine Pore oder einen Zwischenraum ($< 10^{-2}$ cm) durchkreuzenden Emanationsatome können also aus dem im zweiten Korn gebildeten Störtrichter und aus den Poren so schnell wieder herausdiffundieren, daß sie als Rückstoßanteil $\varepsilon_{Ri}$ gemessen werden.

5. Es wird gezeigt, daß ein Emanationsatom tatsächlich aus dem Rückstoßtrichter zurück in die durchkreuzte Pore und nicht in die umgebenden, ungestörten Substanzbereiche diffundieren muß, sofern nur die Diffusionskonstante im Störtrichter um mehrere Größenordnungen höher ist.

6. Eine Abhängigkeit des EV von der eingebauten Menge an radioaktiver Substanz kann keinesfalls auftreten.

7. Grundsätzlich können als die Teilbereiche mit großer Fremddiffusionskonstante auch von Natur aus vorhandene Störbereiche (etwa die oberflächlich liegenden Schichten) angesehen werden, für deren Wirksamkeit sich sogar gewisse experimentelle Erfahrungen anführen lassen.

8. Mit Hilfe der neuen, vor allem auf Grund der Ergebnisse der EV-Messungen mit zwei Emanationen gewonnenen Vorstellungen sind einige bisherige Widersprüche leicht zu klären. Darüber hinaus erweisen sie sich fruchtbar für das Verständnis anderer experimenteller Erfahrungen: der Versuche mit gepreßten Pastillen (S. 23), der EV-Änderungen bei Wasserbeladung (S. 16), der Unabhängigkeit der EV-Werte von der Schichtdicke (S. 33), der Höhe der EV-Werte der „hochemanierenden Präparate" (S. 14), des Auftretens kleiner Temperaturkoeffizienten der EV-Temperaturkurven bei niedrigen Temperaturen (S. 25) u. a. Der als konsequente Schlußfolgerung sich darbietende Gedanke, daß im Festkörper gewisse Teilbereiche von den übrigen sich durch einen erhöhten Fehlbau (höhere Fremddiffusionskonstante) unterscheiden, in Verbindung mit der Erkenntnis, daß die Emanationsatome selbst aus Bereichen mit relativ kleinen Diffusionskonstanten und erst recht aus den Poren schnell herausdiffundieren können, erweist sich somit als fruchtbar, und es scheint, daß die entwickelten Vorstellungen den bisher unzureichend bekannten Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen im wesentlichen richtig beschreiben.

9. Im 3. Abschnitt werden die Folgerungen für die experimentelle Ermittlung des Rückstoß-EV, welche die Voraussetzung für quantitative Auswertungen ist, gezogen. Es zeigt sich, daß der Temperaturkoeffizient des EV auch im Falle disperser Systeme einen Hinweis auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Diffusionsanteils ($\varepsilon_D$) gibt. Es wird die Temperaturabhängigkeit des indirekten Rückstoßanteils $\varepsilon_{Ri}$ diskutiert und gezeigt, daß der oftmals beobachtete kleine Temperaturkoeffizient von EV-Temperaturkurven bei niedrigen Temperaturen als Anstieg des $\varepsilon_{Ri}$, d. h. der Diffusion in den engen Poren und eventuell den Störbereichen zu deuten ist. Die Klärung dieses Temperaturverhaltens des EV, das bei alleiniger Rechnung mit direktem Rückstoßanteil $\varepsilon_{Rd}$ und Diffusionsanteil $\varepsilon_D$ unverständlich bleibt, ist eine wesentliche Stütze für die Annahme des Vorhandenseins von Störbereichen mit hoher Diffusionskonstante und damit für die Einführung des indirekten Rückstoßanteils $\varepsilon_{Ri}$.

10. Auch die Ermittlung des Rückstoß-EV durch Extrapolation des EV(*Rn*)-Anstiegs auf die Zeit Null kann wie bisher durchgeführt werden, wenn man das $\varepsilon_{Ri}$ für *Rn* zweckmäßig definiert. Auf noch offene Fragen wird hier wie an anderen Stellen hingewiesen.

11. Die Trennung von Rückstoß- und Diffusionsanteil bei dispersen Systemen (im Falle eines Zusammenwirkens) durch gleichzeitige Messung mit zwei Emanationen ist nicht einwandfrei durchführbar, solange nicht das Verhältnis, in dem die $\varepsilon_{Ri}$-Werte der beiden verwendeten Emanationen stehen, mit Sicherheit bekannt ist. Die in Teil II (Abschnitt B 3) dargestellte Methodik bei der Auswertung von EV-Messungen mit zwei Emanationen ist also vorläufig auf die Fälle ohne Zusammenwirken, d. h. auf kompakte und grobdisperse Systeme, beschränkt. Die diesem Ergebnis widersprechend vorgenommene Auswertung des speziellen Beispiels, der EV-Änderungen beim Erhitzen eines $\gamma$-*FeOOH*, ist somit (jedenfalls bei den niedrigeren Temperaturen unterhalb etwa 500°) zu streichen. Bei der Auswertung derartiger Messungen ist auf das Vorhandensein des $\varepsilon_{Ri}$-Anteils und der daraus zu folgernden Tatsache, daß die $\varepsilon_R$-Werte von *Tn* und *An* nicht notwendig gleich zu sein brauchen, Rücksicht zu nehmen. Die Darstellung einer quantitativen Auswertung des EV im einzelnen an einem praktischen Beispiel unter Berücksichtigung der neuen Vorstellungen muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Doch dürften die notwendigen Änderungen

bzw. Ergänzungen der Darstellung in II aus dem hier Gesagten bereits klar hervorgehen.

12. Als Ergebnis der Betrachtungen im Hinblick auf die Kennzeichnung der aus dem Rückstoß-EV ermittelten Oberflächengröße folgt: Die nach Gleichung (4) bestimmte spezifische Oberfläche stellt die Größe der den Edelgasatomen in Zeiten, die klein gegen ihre mittlere Lebensdauer sind, zugänglichen inneren Oberfläche oder zum mindesten einen Minimalwert für deren Ausdehnung dar. Der einschränkende Zusatz ist notwendig, weil bei Teilchengrößen kleiner als die Rückstoßreichweite sich ein „Erschöpfungseffekt" bemerkbar machen muß, indem diese Teilchen nicht mehr entsprechend ihrem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zum EV beitragen und infolgedessen in diesem Fall die von außen für das Edelgas unmittelbar zugänglichen Bereiche größer sein werden als die aus dem gemessenen $\varepsilon_R$ berechnete Oberfläche. In gleicher Richtung wirkt es sich aus, wenn unter Umständen ein Teil der an inneren Oberflächen austretenden Rückstoßatome doch wieder in anderen festen Bereichen steckenbleibt, d. h. nur als $\varepsilon_D$-Anteil meßbar ist, einer möglichen Folge des Auftretens von Störbereichen, deren Wirksamkeit von den jeweiligen Eigenschaften des Systems abhängig ist.

13. Beim Vergleich mit anderen Verfahren zur Oberflächenbestimmung ist festzustellen, daß die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung nicht ohne weiteres eine Oberflächengröße liefert, sondern die Größe der kohärent strahlenden Bereiche, so daß es von dem erst anderweitig feststellbaren Ausmaß und der Art der Zusammenlagerung dieser Primärkristallite zu größeren Sekundäraggregaten abhängig ist, wieweit ihre Begrenzungen als zugängliche Oberfläche zu zählen sind. Am ehesten vergleichbar ist das dargestellte Verfahren den Oberflächenbestimmungen mittels Adsorptionsmessungen, wobei beiden Verfahren gewisse Vorzüge und Nachteile zukommen.

Das 2. Kapitel behandelt die Aussagen über die Edelgasdiffusion aus dem Diffusions-EV ($\varepsilon_D$).

14. Nach einigen Bemerkungen über den Einfluß des Zusammenwirkens von Körnern in dispersen Systemen auf das $\varepsilon_D$ und die Eigenarten bei der Untersuchung der Fremddiffusion mittels Einbau radioaktiver Edelgase wird das Auftreten von abnorm großen Temperaturkoeffizienten für die Edelgasdiffusion bei hohen Temperaturen diskutiert. Eine Erklärung liefert der als Folge der Beobachtung nichtstationärer Zustände auftretende „Spitzeneffekt". Als Ergänzung der

qualitativen Behandlung in I wird diese Erscheinung quantitativ formuliert.

15. Zwecks Untersuchung des Einflusses der Teilchenform wird die Abhängigkeit des $\varepsilon_D$ von der Diffusionskonstante, der Korngröße und der Zerfallskonstanten für plättchenförmige Teilchen entwickelt.

16. Im Abschnitt 4 werden einige Bemerkungen über die Ermittlung der Diffusionskonstante für die Diffusion von Edelgasen in Poren gemacht, eine Frage, die unter anderem im Hinblick auf die Ausnutzbarkeit von Poren für katalytische Wirkungen von Interesse ist.

17. In einem Anhang werden einige EV-Kurven wiedergegeben, aus denen die Umwandlungstemperatur des $Fe_2O_3$ in $Fe_3O_4$ bei 760 mm Sauerstoffdruck zu 1460° C, bei 159 mm Sauerstoffpartialdruck zu 1395° C bestimmt wird, ein Resultat, das mit entsprechenden, in ganz anderer Weise gewonnenen Ergebnissen von SCHMAHL in Übereinstimmung steht.

Abschließend sei noch das in Teil I aufgeführte Literaturverzeichnis ergänzt:

82. R. JAGITSCH, Vorstellungen über den Mechanismus der Diffusion von Edelgasen in festen Stoffen. Ing. Vet. Akad. 1941: 1, 1 bis 7.

83. R. JAGITSCH, Beitrag zur Deutung des Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung zwischen Oxyden und Salzen der Sauerstoffsäuren in Pulvergemischen. I. Ark. Kem. Min. Geol. (Stockholm) 1942, Band 15 A, Nr. 17, S. 8 bis 11.

84. R. JAGITSCH, Untersuchungen über Selbstdiffusion und chemische Umsetzung in festen Stoffen mit Emanation als Indikator. Chalmers Tekn. Högsk. Handl. (Göteborg) 1942, Nr. 11, S. 1 bis 47.

85. K. E. ZIMENS, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. III. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und für die Deutung der Ergebnisse. Z. physik. Chem. 192 (1943) 1 bis 55.

Mit dem vorliegenden III. Teil ist diese Arbeit abgeschlossen. Der Verfasser möchte Herrn Prof. Dr. O. HAHN, der die Arbeit mit wärmstem Interesse unterstützte, auch an dieser Stelle seinen besten Dank sagen. Herrn G. RADOCH danke ich für seine wertvolle Hilfe bei den Versuchen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, und
Darmstadt, Eduard Zintl-Institut für anorgan. und physik. Chemie.

# Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. E. Zimens: Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase[1]).

Von

R. Jagitsch.

(Eingegangen am 5. 1. 43.)

Die Auswertung von EV-Temperaturkurven fester Salze nach dem Vorschlag von Flügge und Zimens führt zu Temperaturinkrementen der Diffusion der Emanation, welche doppelt so groß sind wie diejenigen der Gitterbausteine der radioaktiv indizierten Substanz. Es wird daher darauf hingewiesen, daß ein anderer als der angenommene Wanderungsmechanismus vorliegen dürfte, und ein Zusammenhang zwischen der Wanderung der Emanationsatome und den Gitterfehlordnungsvorgängen diskutiert.

Bei der Auswertung von EV-Temperaturkurven fester Salze mittels der von Flügge und Zimens vorgeschlagenen Gleichungen[2]) folgt das überraschende Ergebnis, daß die Ablösewärmen für die Emanationsatome etwa doppelt so groß sind wie die Inkremente der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Substanzen. Nachdem ganz allgemein die Aktivierungenergien für Fremddiffusion kleiner sind als diejenigen der Selbstdiffusion[3]), keinesfalls aber die Ablösewärmen für das Edelgasatom größer sein können als diejenigen der die Ionenleitung verursachenden Gitterionen, ist anzunehmen, daß das von Flügge und Zimens bei der Aufstellung ihrer Gleichungen der Wanderung zugrunde gelegte Konzentrationsgefälle der Emanation praktisch zum Zustandekommen des Diffusionsanteiles des EV nicht beiträgt und ein anderer Mechanismus für die Wanderung der Emanation im Gitter anzunehmen ist.

---

[1]) K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) 1, 95. [2]) S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179. [3]) Vgl. W. Seith, Z. Elektrochem. **41** (1935) 872; W. Seith und E. A. Peretti, Z. Elektrochem. **42** (1936) 570.

Aus der Übereinstimmung der Temperaturinkremente der elektrischen Leitfähigkeit und derjenigen des EV der betreffenden Salze, wie sie aus der empirischen Gleichung

$$A - A_0 = C \cdot e^{-Q/RT}$$ [4])

folgen, wurde seinerzeit[5]) auf eine Kopplung der Wanderung der Emanationsatome und der Fehlordnungsvorgänge im Gitter der indizierten Substanz geschlossen und angenommen, daß erst die mit steigender Temperatur zahlreicher werdenden Gitterstörungen den Austritt der großen Emanationsatome aus dem Kristallinneren nach außen ermöglichen.

Die Übereinstimmung in den Temperaturinkrementen geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle 1.

| Salz | $Q$ (EV) kcal | $Q$ (Leitfähigkeit) kcal | Temperaturgebiet (° C) |
|---|---|---|---|
| $BaBr_2$ | 9·8 | 9·6[6]) | 520[7])—700 |
| | 10·0 | 10·0[6]) | 500—750 |
| $BaCl_2$ | 20·5 | 20·6[6]) | 375—500 |
| $BaSO_4$ | 27·4 | 27·8[9]) | 920—1080 |
| $Ag_2SO_4$ | 8·2 | 8·0[8]) | 200—410 |
| $PbSO_4$ | 36·0 | 36·0[8]) | 640—840 |
| $CaF_2$ | 23·0 | 23·0[10]) | 585—760 |
| $PbJ_2$ | 9·4 | 9·4[11]) | 100—300 |

Der temperaturabhängige Anteil des EV wurde damit direkt proportional der Diffusionskonstante der Selbstdiffusion angenommen, im Gegensatz zu den theoretischen Ableitungen von Flügge und Zimens[12]), welche wegen der Postulierung eines für das Zustandekommen des $\varepsilon_D$ maßgebenden Konzentrationsgefälles zu einer qua-

---

[4]) $A$ = Emanieraktivität, $A_0$ = aus der Kurve extrapolierte Aktivität für $T = 0°$ K, entsprechend dem temperaturunabhängigen Rückstoßanteil des EV. [5]) R. Jagitsch, Ing. Vet. Akad. Stockholm **1940**, 38; **1941**, 41. [6]) W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 306. [7]) Unterhalb dieser Temperatur tritt wie bei $BaCl_2$ ein größeres Inkrement auf. [8]) R. Jagitsch, Chalmers T. H. Handlingar Nr. 11, 1942. [9]) C. Doelter, Z. anorg. allg. Chem. **67** (1910) 387. J. Koenigsberger und K. Schilling, Ann. Physik (4) **32** (1910) 179. [10]) U. Ussataja und B. Hochberg, Z. Physik **46** (1927) 88. [11]) W. Seith, Z. Elektrochem. **42** (1936) 635. [12]) S. Flügge und K. E. Zimens, loc. cit.

dratischen Beziehung[13]) zwischen dem Diffusionsanteil des EV und dessen Diffusionskonstante führen.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Versuchsergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse sind bereits ausführlich mitgeteilt[14]), und ein weiterer Hinweis an dieser Stelle hätte sich daher erübrigt, wenn nicht vor kurzem in dieser Zeitschrift in der im Titel genannten Arbeit auf S. 125 von ZIMENS darauf hingewiesen worden wäre, daß die aus der Beziehung $A - A_0 = C \cdot e^{-Q/RT}$ gewonnenen Ablösewärmen, um den theoretischen Ansprüchen zu genügen, um einen Faktor 2 zu vergrößern sind, ohne gleichzeitig zu erwähnen, daß diese vergrößerten Ablösewärmen dann, wie an den oben erwähnten Salzen hervorgeht, diejenigen der Selbstdiffusion um etwa diesen Faktor 2 übertreffen.

Auf S. 7 weist ZIMENS darauf hin, daß — auf Grund einer Überschlagsrechnung unter Verwendung der Diffusionsgleichung — aus der Kurvenform nicht auf die Art der Verteilung des radioaktiven Indikators in der indizierten festen Substanz geschlossen werden kann. Demgegenüber soll hier nochmals hervorgehoben werden, daß an einem umfangreichen Versuchsmaterial ausnahmslos festgestellt wurde, daß bei Mischkristallbildung zwischen der (vorerhitzten) indizierten Substanz und dem Vorprodukt der Emanation (wie *ThX* in $BaCl_2$[15]), $BaBr_2$[15]), $BaSO_4$[16]), Erdalkalicarbonate[17]), Bleisulfat[18]) usw.) eine exponentielle Temperaturfunktion des EV auftritt, während bei Stoffen ohne Mischbarkeit mit dem Indikator stets eine nahezu lineare Abhängigkeit gefunden wird (z. B. $CuSO_4$, $ZnSO_4$[12]) usw.). Falls es bei einer solchen Substanz, wie z. B. bei $PbJ_2$, durch die besondere Art der Herstellung des Präparates, welche auf eine möglichst homogene Verteilung des Indikators hinzielt, trotzdem gelingt, einen logarithmischen Anstieg des EV mit der Temperatur hervorzurufen, dann zeigt sich die Metastabilität der Verteilung darin, daß nach genügend hoher Vorerhitzung beim Wiedererhitzen des Präparates neuerdings eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit auftritt.

---

[13]) Die quadratische Beziehung gilt nur näherungsweise; das EV darf dazu keine zu großen Werte annehmen und muß vor allem bei Zimmertemperatur klein sein; Näheres bei S. FLÜGGE und K. E. ZIMENS, loc. cit. [14]) Zuletzt in Chalmers T. H. Handlingar Nr. 11 (1942); vgl. auch Chem. Zbl. 1940 II, 1102; 1941 I, 861, und 1942 I, 711. [15]) R. JAGITSCH, Ing. Vet. Akad. 1940, 38. [16]) F. STRASSMANN, Naturwiss. 19 (1931) 502. [17]) K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 231, 241. [18]) R. JAGITSCH, Chalmers T. H. Handlingar Nr. 11, 1942.

Der Schluß, daß bei exponentieller Temperaturabhängigkeit des EV eine homogene Verteilung des Indikators vorliegt, stellt demnach eine einfache Feststellung einer Erfahrungstatsache dar. Wenn diese Ergebnisse also nicht mit den von ZIMENS entwickelten theoretischen Vorstellungen in Einklang zu bringen sind, dann dürfte das wohl nur zeigen, daß der Mechanismus der Wanderung der Emanation theoretisch noch nicht genügend klargelegt ist.

Abschließend soll hier der Hoffnung Ausdruck gegeben werden, daß dieser erste Schritt zu einer Diskussion der in letzter Zeit immer mehr zur Geltung kommenden HAHNschen Emaniermethode einen positiven Beitrag zu einem besseren Verständnis derselben darstellt. Offenbar sind unsere Kenntnisse über diese außerordentlich empfindliche Methode trotz einer bereits ausgedehnten Bearbeitung zu einer quantitativen Anwendung noch nicht ausreichend. Dieses zu unterstreichen, war in erster Linie der Zweck der vorliegenden Mitteilung.

Göteborg, Institut für chem. Technologie, Chalmers Techn. Hochschule.

# Das Zustandsdiagramm von Pikrylchlorid : Trinitrotoluol.

Von

**Adelheid Kofler und Maria Brandstätter.**

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 42.)

Im Schrifttum wird im System 2, 4, 6-Trinitrochlorbenzol : 2, 4, 6-Trinitrotoluol eine Molekülverbindung beschrieben, die mit beiden Komponenten ein Eutektikum und keine Mischkristalle bildet, obwohl die röntgenographische Untersuchung vollständige Gitteranalogie der Molekülverbindung mit Trinitrotoluol ergeben hatte. Entgegen diesen Angaben stellten wir fest, daß keine im Schmelzdiagramm ausgeprägte Molekülverbindung entsteht, daß vielmehr Mischkristallreihen gebildet werden, und zwar eine Reihe vom Strukturtypus des stabilen Trinitrotoluols und eine zweite vom Strukturtypus der instabilen, bei 61° schmelzenden Modifikation des Trinitrochlorbenzols. Die stabile Form des Trinitrochlorbenzols vermag nur wenig Trinitrotoluol aufzunehmen.

In einer Arbeit von GRIMM, GÜNTHER und TITTUS[1]) wird auf Grund von Ergebnissen einer thermischen Analyse nach RHEINBOLDT[2]) mitgeteilt, daß zwischen 2, 4, 6-Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) und 2, 4, 6-Trinitrotoluol eine äquimolekulare Verbindung gebildet wird (Abb. 1). Dieser Befund wurde von TITTUS durch präparative Darstellung der Molekülverbindung nach der allgemeinen Vorschrift von DIMROTH und BAMBERGER[3]) aus Tetrachlorkohlenstoff bestätigt.

Ausgehend von diesen Angaben stellten HERTEL und RÖMER[4]) die Molekülverbindung durch Abdunsten einer Lösung in Chloroform her und bestimmten röntgenographisch die Kristallstruktur. Dabei wurde die Gitterstruktur des erhaltenen Kristallisates vollkommen analog der des Trinitrotoluols gefunden, während die Struktur des Pikrylchlorids damit nicht die mindeste Analogie aufweist. Die Autoren bezeichneten diese Molekülverbindung als einen „neuen Typ" und kamen zu folgendem Schluß: „Im Gitter des Trinitrotoluols kann jedes zweite Molekül durch ein Molekül Trinitrochlorbenzol ersetzt werden, ohne daß das Kristallgittermolekül verändert wird. Trotzdem bildet das System Trinitrochlorbenzol : Trinitrotoluol keine Misch-

[1]) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 201. [2]) H. RHEINBOLDT, J. prakt. Chem. **111** (1925) 242; **112** (1926) 187; **113** (1926) 199. [3]) O. DIMROTH und C. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. **438** (1924) 67. [4]) E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 280.

kristalle, die beiden Phasen Trinitrotoluol + Trinitrochlorbenzol und Trinitrotoluol bilden ein Eutektikum."

Gelegentlich eines Demonstrationsversuches an einem Kontaktpräparat der beiden Stoffe wurden Beobachtungen gemacht, die mit obigen Angaben nicht übereinstimmten. Daher wurden eingehende Untersuchungen mit Hilfe unserer Mikromethoden[5]) angestellt. Diese bestanden aus einer thermischen Mikroanalyse und in morphologischen bzw. kristalloptischen Untersuchungen an Kristallisaten aus Mischschmelzen einerseits und aus der Beobachtung des Verhaltens der beiden Komponenten und deren Mischkristallisaten in verschieden kombinierten Kontaktpräparaten andererseits.

2, 4, 6-Trinitrotoluol kristallisiert aus der Schmelze als derbstrahlige Sphärolithe stets nur in einer Modifikation, die je nach der Unterkühlung habituelle Unterschiede aufweist. Bei GROTH[6]) wird Trinitrotoluol als rhombisch beschrieben, während nach HERTEL und RÖMER[7]) monokline, jedoch pseudorhombische, Symmetrieverhältnisse vorliegen.

Die Kristalle sind nach der $c$-Achse gestreckt, die Achsenebene liegt senkrecht zur $c$-Achse; I. Mittelebene ist Achse $b$, negativ. Die aus der Schmelze bei langsamer Abkühlung entstehenden Kristalle liegen in der Regel auf 0 1 0, sie zeigen bei gerader Auslöschung und quer liegender Achsenebene den Austritt der I. Mittellinie $a$. Bei spontaner Kristallisation aus einer auf Raumtemperatur abgekühlten Schmelze entstehen derbstrahlige Sphärolithe, deren Radiärstrahlen nicht mehr gerade, sondern schief auslöschen; die Auslöschungsrichtung bildet mit den Radien einen Winkel von $\sim 35°$ (entweder nach rechts oder nach links), welche Richtung durch Spaltrisse gekennzeichnet ist. Beim Erwärmen lagert sich die Substanz so um[8]), daß die Strahlen in der Richtung der Spaltrisse Auswüchse bekommen; vor dem endgültigen Schmelzen teilen sich die ursprünglichen Radiärstrahlen in schräg gestellte, untereinander parallel gelagerte Stengel auf, die, bezogen auf die bei langsamem Erstarren erhaltenen Stengel, in der Hauptsache der 100-Fläche mit dem Austritt der II. Mittellinie entsprechen. Eine Erklärung für das verschiedene Wachsen der Kristalle kann nicht gegeben werden. Neben den bei starker Unterkühlung erhaltenen derben Sphärolithen findet man in solchen Präparaten rund begrenzte Stellen mit deutlicher Sekundärstruktur. Es existiert also auch bei Trinitrotoluol eine zweite Modifikation, die jedoch so unbeständig ist, daß sie direkt nie beobachtet werden konnte.

[5]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) 187 (1941) 363. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. L. KOFLER, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. z. Z. Ver. dtsch. Chem. Die Chemie, Chem. Fabrik Nr. 46 (1942). [6]) P. GROTH, Chem. Kristallographie 4, 364, Leipzig 1917. [7]) E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 280. [8]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 201.

2, 4, 6-Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid, wird als monoklin-prismatisch beschrieben (GROTH[9]). Nach SCHAELING[10] ist Pikrylchlorid (ohne nähere Angaben) dimorph. Wir fanden fünf Modifikationen mit den Schmelzpunkten: I 83°, II 61°, III 60°, IV 60° V 58°.

Die Kristalle der stabilen Form können nach der *c*-Achse oder nach der *b*-Achse gestreckt sein. Die Achsenebene liegt senkrecht zur *b*-Achse, durch 100 tritt eine optische Achse aus. Bei der Kristallisation der Schmelze durch langsames Abkühlen aus dem Gleichgewicht entstehen derbe Stengel, die, der optischen Orientierung zufolge, meist auf 100 liegen und nach der *b*-Achse gestreckt sind. Bei spontaner Kristallisation aus der Schmelze entsteht in der Regel als Hauptmasse Modifikation II in breitstrahligen Aggregaten, daneben Modifikation III ebenfalls in derbstrahligen Aggregaten; nur an einzelnen Stellen, die bei erneutem Durchschmelzen und Abkühlen streng lokalisiert bleiben, entsteht IV in sechseckigen, grauen Blättchen oder feinstrahligen Aggregaten. Modifikation II ist monoklin, die Stengel sind nach der *c*-Achse gestreckt. Die auf 100 liegenden Kristalle sind einheitlich, während die auf 010 liegenden Kristalle häufig fleckig erscheinen. Die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene und schließt mit der *c*-Achse einen Winkel von etwa 30° ein, die I. Mittellinie $\gamma$ (bei großem Achsenwinkel) ist die *b*-Achse. Modifikation III entsteht spontan aus der Schmelze oder am ehesten durch Impfen einer auf etwa 30° unterkühlten Schmelze mit der stabilen Modifikation. Letztere induziert die rascher wachsende Form III, die sich aber sofort von vielen Zentren aus in I umwandelt. Die Kristalle von III scheinen dem rhombischen Kristallsystem anzugehören. Die stengeligen Kristalle liegen auf zwei verschiedenen Flächen und zeigen bei querliegender Achsenebene und negativem optischem Charakter in einem Fall den Austritt der I., im anderen Fall den Austritt der II. Mittellinie. Trifft während der Kristallisation ein Kristallisat von III auf II, so entsteht sofort in II eine Umwandlungsfront, die aber nicht mehr der Form III, sondern schon I entspricht, was man daran erkennt, daß das entstandene Umwandlungsprodukt, während sich III noch weiter in I umwandelt, unverändert bleibt. Es induziert also die Form III die Form I, wie umgekehrt III von I beim Impfen einer unterkühlten Schmelze erzeugt wird. Im vollständig in I umgewandelten Präparat kann man an der Art der Sekundärstruktur die Stellen der verschiedenen, primär entstandenen Kristallisate erkennen, und zwar zeigen die erhalten gebliebenen sechseckigen Umrisse Modifikation V an, Modifikation III zeigt mosaikartiges Gefüge, während Form II strauchartige Sekundärstruktur aufweist. Modifikation V tritt außer in sechseckigen Blättchen auch in spitzen Rauten auf, die das Zentrum feinstrahliger sphärolithischer Aggregate bilden. Die sechseckigen Blättchen verhalten sich im Konoskop einachsig negativ, während die spitzen Rauten der Lage parallel zur optischen Achse entsprechen; es liegen also hexagonale Symmetrieverhältnisse vor. In diesem Zusammenhang ist eine Angabe von HERTEL und RÖMER[11] bemerkenswert, die bei der entsprechenden Bromverbindung des

[9]) P. GROTH, loc. cit., S. 41. [10]) K. SCHAELING, Diss., Marburg 1910.
[11]) E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 270.

Trinitrobenzols neben einer triklinen auch eine hexagonale Modifikation fanden. Der Schmelzpunkt von Modifikation V läßt sich nur bestimmen, wenn man ein bei Raumtemperatur zu kristallisieren beginnendes Präparat sofort auf den warmen Heiztisch legt. Modifikation IV entsteht aus V, und zwar erst unmittelbar vor oder während des Schmelzens der letzteren als gestreckt sechseckige Blättchen oder kleine Prismen, die wahrscheinlich zweiachsig (mit kleinem Achsenwinkel) sind und bei etwa 60° schmelzen. Außer dieser Umwandlung kann V auch direkt von II oder I umgewandelt werden. Kristallisationsherde von I bilden sich besonders gerne in III oder V, aber auch in IV und II, so daß jedes Kristallisat in kurzer Zeit in I umgewandelt wird.

Wir verwendeten für unsere Untersuchungen vier von verschiedenen Stellen bezogene Präparate von Pikrylchlorid und zwei Trinitrotoluolpräparate, die wir durch Umkristallisation reinigten. Es muß bemerkt werden, daß sich Abhängigkeit der Ausbildung der instabilen Formen von der Reinheit beobachten ließ. Die oben beschriebenen Kristallisationsergebnisse beziehen sich auf die gereinigten Präparate. Bei den ungereinigten Präparaten von Pikrylchlorid fanden wir bei zweien in unterkühlten Schmelzen auffallend viel Kristallisationszentren der Form V, während bei den zwei anderen die Keimbildung der Modifikation III gegenüber der Form II hervortrat. Im letzten Fall wird auch im Kontaktpräparat mit Trinitrotoluol bei Kristallisation vom Trinitrotuluol her in der Hauptsache nicht Form II, sondern III induziert, welch letztere sich sofort in I umwandelt, wodurch ein anderes Bild als Abb. 3 entsteht.

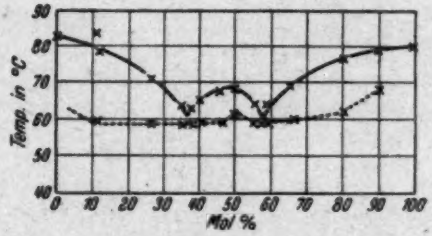



Abb. 1. Zustandsdiagramm Pikrylchlorid : Trinitrotoluol. H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 201.

Die mikroskopisch durchgeführte thermische Analyse[12]) ergab das nebenstehende Zustandsdiagramm (Abb. 2). Beim Vergleich mit dem von Grimm und Mitarbeitern[13]) angegebenen Diagramm (Abb. 1) erkennt man, daß der von Pikrylchlorid ausgehende Kurvenast mit

[12]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1941) 363. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. z. Z. Ver. dtsch. Chem. Die Chemie, Chem. Fabrik Nr. 46 (1942). [13]) H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 201.

unseren Ergebnissen übereinstimmt, während im zweiten Teil des Diagramms das Eutektikum fehlt. Statt einer Molekülverbindung wurde isomorphe Mischbarkeit nachgewiesen, und zwar bildet Trinitrotoluol mit einer instabilen Form des Pikrylchlorids Mischkristalle (Trinitrotoluolreihe); die Schmelzpunkte dieses Kurvenanteiles wurden an Kristallisaten von Mischschmelzen ermittelt; er läßt sich bis etwa 85% Pikrylchloridgehalt verfolgen, während die das andere Ende der Mischungsreihe bildende instabile Form des Pikrylchlorids nicht erhalten werden konnte. Die stabile Modifikation des Pikrylchlorids vermag aber nur etwa 10% Trinitrotoluol aufzunehmen, daher kommt

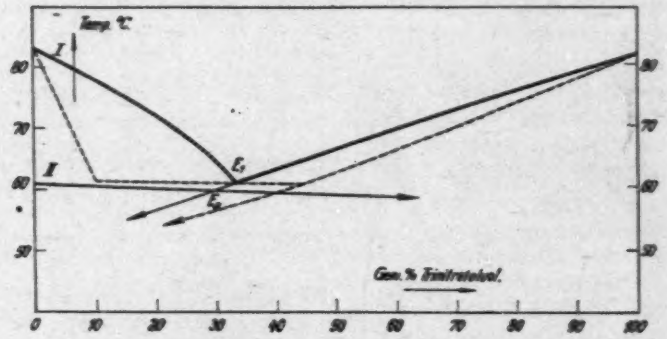



Abb. 2. Pikrylchlorid: Trinitrotoluol.

als Schnittpunkt beider Kurven ein Eutektikum zustande. Hingegen bildet die instabile Form II des Pikrylchlorids mit einer unbekannten Modifikation des Trinitrotoluols Mischkristalle (Pikrylchloridreihe II), deren Schmelzkurve als ein fast horizontal verlaufender Ast ohne besondere Schwierigkeit zu ermitteln ist. An geeigneten Kontaktpräparaten läßt sich diese Mischkristallreihe bis etwa 60% Trinitrotoluolgehalt verfolgen.

| Gew.% Trinitrotoluol | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Smp. | 83 | 78 | 72 | 65 | 63 | 67 | 70 | 73 | 76 | 79 | 82 |

Die Trinitrotoluolreihe läßt sich über das Eutektikum hinaus verfolgen, bei 20% erhält man einen Schmelzpunkt von 57°, bei 30% einen Schmelzpunkt von 60°.

Die Pikrylchloridreihe II ist bis 60% Trinitrotoluolgehalt verfolgbar und gibt folgende Werte:

| Gew.% Trinitrotoluol | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Smp. | 61 | 60 | 60 | 60 | 60 | 59 | 59 |

Während die Haltbarkeit der Modifikation II durch die Bildung von Mischphasen gesteigert wird, nimmt die Beständigkeit der instabilen Formen III und V durch Trinitrotoluolzusatz noch ab.

Einen raschen Einblick in die gegenseitigen Beziehungen der beiden Stoffe ermöglichen Kontaktpräparate[14]). Es wurden dabei nicht nur Kontaktpräparate der reinen Substanzen untersucht, sondern zur Verfolgung der Mischkristallreihen innerhalb der unbeständigen Existenzgebiete auch Kontaktpräparate der entsprechenden Mischungen mit je einer Reinsubstanz.

An einem frisch hergestellten, durch Auflegen des geschmolzenen Präparates auf eine Metallunterlage bei Raumtemperatur erstarrten Kontaktpräparat erkennt man ohne Schwierigkeit zwei morphologisch verschiedene Kristallisate, von denen das Trinitrotoluol in großen Sphärolithen, das Pikrylchlorid als derbstrahliges Aggregat der Modifikation II erstarrt ist. In der Kontaktzone spielen sich Umwandlungsvorgänge ab, deren Richtung davon abhängt, in welcher Schmelze zuerst Kristallisation eingetreten ist. Jeder der beiden Stoffe wirkt auf die Schmelze des zweiten Stoffes impfend, wobei in der Pikrylchloridschmelze die Modifikation II erzeugt wird. Die Impfverwandtschaft (Weygand) ist als spezifisch anzusehen; trotzdem wäre der Schluß, daß beide Kristallarten korrespondierend sind, falsch.

Man kann die Kristallisation willkürlich von der einen oder der anderen Seite leiten, wenn man ein durchgeschmolzenes Präparat auf einen Metallblock legt und nach etwa 10 Sekunden den entsprechenden Deckglasrand mit einer Nadel kratzt. Ist der Kristallisationsvorgang von Trinitrotoluol ausgegangen, so durchwachsen die Trinitrotoluolkristalle einen großen Teil der Mischzone als Trinitrotoluolreihe und induzieren schließlich Modifikation II des Pikrylchlorids. Dieses wandelt einen Teil der Trinitrotoluolreihe nach rückwärts um. Das kommt daher, daß diese Reihe in Abwesenheit irgendeiner festen Phase in der Pikrylchloridschmelze auch Konzentrationen

[14]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1941) 363. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810.

erfaßt hat (etwa 15 bis 20% Trinitrotoluolgehalt), die in Existenzgebieten liegen, in denen die Trinitrotoluolreihe bereits unbeständig ist. Die Keiminduktion erfolgt erst in pikrylchloridreichen Zonen, so daß jetzt der entsprechende Anteil nach rückwärts umgewandelt wird. Leitet man aber den Kristallisationsvorgang von Pikrylchlorid her ein, so durchwächst die bei spontaner Kristallisation unterkühlter Schmelzen immer entstehende Form II als Pikrylchoridreihe II einen Teil der Mischzone; dann wird die Kristallisation des Trinitrotoluols angeregt, durch welches nun wieder ein Teil der diesmal zuerst entstandenen Pikrylchloridreihe II rückläufig umgewandelt wird. Nach kurzer Zeit, meist nach wenigen Minuten, entstehen in der Modifikation II des Pikrylchlorids neue Umwandlungsherde von Modifikation I (nicht selten besonders am Rand der Mischzone), welche bald das ganze reine Pikrylchloridkristallisat erfaßt, in die Kontaktzone aber nur wenig eindringt. Man hat dann in einem Kontaktpräparat drei verschiedene feste Phasen: Erstens Trinitrotoluol und die davon ausgehende Trinitrotoluolreihe, zweitens innerhalb der Mischzone die von der Umwandlung nicht erfaßte Pikrylchloridreihe II und drittens stabiles Pikrylchlorid. Erwärmt man ein solches Präparat, so wird sehr bald der mittlere Pikrylchloridstreifen von beiden Seiten her eingeengt, und zwar mehr von Pikrylchlorid I; meist tritt bei 60°, dem Schnittpunkt $E_2$ im Diagramm entsprechend, Schmelzbeginn ein, ehe noch die Pikrylchloridreihe II vollständig in I umgewandelt ist (Abb. 4).

In dem für die Abb. 3 bis 5 verwendeten Präparat wurde die Kristallisation von Pikrylchlorid aus eingeleitet. In Abb. 3 besteht das annähernd parallel strahlige Kristallisat in der Mitte aus der Pikrylchloridreihe II, die als isomorphes Fortwachsen — von links nach rechts — aus der spontan entstandenen Form II des Pikrylchlorids hervorgegangen ist. Links ist bereits die Umwandlung in Pikrylchlorid I vor sich gegangen. An den Streifen der Pikrylchloridreihe II schließt sich nach rechts die Trinitrotoluolreihe an. Sie besteht im Bild aus zwei Teilen, einem äußeren (rechts), der aus strahlenbüschelartigen Aggregaten besteht, und einem lappig strukturierten inneren Teil. Die Zentren der Büschel rechts sind jene Stellen, an denen durch die Pikrylchloridreihe II Keiminduktion in der Trinitrotoluolschmelze erfolgte. Anschließend wurde von hier aus ein Teil der Pikrylchloridreihe II rückverwandelt, wobei eine lappige Sekundärstruktur entstand. Die beim Erwärmen vor sich gegangene Veränderung zeigt

Abb. 3.

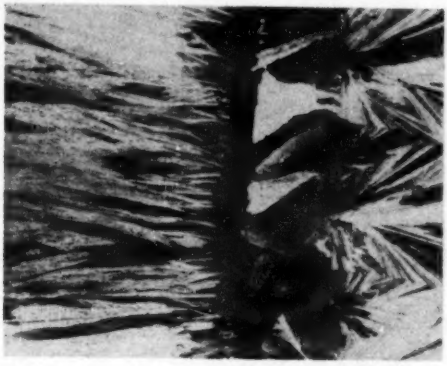


Abb. 4.

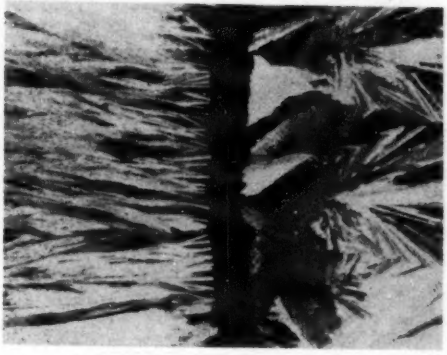


Abb. 5.

Abb. 4. Der mittlere Pikrylchloridstreifen II ist besonders von links durch Pikrylchlorid I bis auf Reste eingeengt, während rechts bereits ein Schmelzstreifen (60°) erscheint. Die Temperatur von 60° entspricht dem Eutektikum $E_2$ zwischen der Pikrylchloridreihe II und der Trinitrotoluolreihe, während das Eutektikum $E_1$ zwischen Pikrylchlorid I und der Trinitrotoluolreihe erst bei 62° liegt. Dieses erhält man im Kontaktpräparat erst dann, wenn man nach vollständigem Abschmelzen der letzten Reste von Pikrylchlorid II (Abb. 5) durch langsames Abkühlen den Schmelzstreifen wieder erstarren läßt. Wie bereits oben erwähnt wurde, erhält man bei Verwendung von unreinem Pikrylchlorid im Kontaktpräparat statt Form II die Form III des Pikrylchlorids; da sich diese bald in I umwandelt, fehlt an solchen Präparaten der bei Raumtemperatur beständige Mittelstreifen aus Form II in Abb. 4.

Für die Erzeugung bestimmter unbeständiger Mischphasen haben sich Kontaktpräparate zwischen den reinen Komponenten und den entsprechenden Mischschmelzen oder auch zwischen Mischschmelzen verschiedener Zusammensetzung besonders bewährt, da auf diese Weise die vorzeitige Bildung unerwünschter Phasen wegen der leichteren Unterkühlbarkeit von Mischschmelzen vermieden wird. So gelingt z. B. in einem Kontaktpräparat von Trinitrotoluol mit einer 85% Pikrylchlorid enthaltenden Mischung noch die Kristallisation dieses Gemisches als Trinitrotoluolreihe, deren Schmelzpunkt bestimmt werden kann, wenn auch in der Regel sehr bald die Umwandlung in die Pikrylchloridreihe II erfolgt. Umgekehrt kann man ein Gemisch mit nur 40% Pikrylchloridgehalt noch als Pikrylchloridreihe II zur Kristallisation bringen, wenn man in einem Kontaktpräparat von Pikrylchlorid mit der 40% Pikrylchlorid enthaltenden Mischung die Kristallisation im Pikrylchlorid einleitet. Die verschiedenen Kristallphasen lassen sich auch in Kristallisaten aus Mischschmelzen glücklicherweise morphologisch sehr gut unterscheiden.

Bemerkenswert ist die Stabilitätsänderung der Mischphasen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen. Die Form Pikrylchlorid II (61°) verhält sich gegenüber Pikrylchlorid I total instabil, und zwar wird sie bei Raumtemperatur meist in kurzer Zeit umgewandelt. Schon bei 10% Trinitrotoluolgehalt wird das bei Raumtemperatur stets entstehende Mischkristallisat der Pikrylchloridreihe II so beständig, daß auch nach Wochen im mikroskopischen Präparat keine spontane

Umwandlung in die stabile Form erfolgt. Erst bei Impfung tritt eine gegenüber der Reinsubstanz sehr verlangsamte Umwandlung ein, die von Entmischungserscheinungen begleitet sein dürfte. Bei 20 bis 30% Trinitrotoluolgehalt entstehen in Mischschmelzen spontan oder durch Kratzen einer auf Raumtemperatur unterkühlten Schmelze meist zwei Mischkristallreihen nebeneinander, und zwar die Pikrylchloridreihe II und die Trinitrotoluolreihe. Während aber bei 20% Trinitrotoluolgehalt die Trinitrotoluolreihe im Laufe mehrerer Tage (bei Raumtemperatur) noch in die Pikrylchloridreihe II umgewandelt wird, verhalten sich beide Mischkristallisate bei 30% Trinitrotoluolgehalt bei Raumtemperatur indifferent gegeneinander. Häufig tritt auch beim Erwärmen einer 30% Trinitrotoluol enthaltenden Mischphase der Pikrylchloridreihe II die Umwandlung in die stabile Modifikation des Pikrylchlorids nicht mehr ein, so daß das ganze Kristallisat bei 60° durchschmilzt. Diese besonderen Stabilitätsverhältnisse, wie z. B. das Nebeneinanderbestehen der festen Phasen der Pikrylchloridreihe II neben der Trinitrotoluolreihe bei etwa 30% Trinitrotoluolgehalt bei Raumtemperatur, sind deshalb besonders hervorzuheben, weil ohne Kenntnis dieser vorliegenden Verhältnisse bei röntgenographischen Untersuchungen leicht widersprechende Ergebnisse erhalten werden können.

Durch unsere Untersuchungsergebnisse ist eindeutig bewiesen, daß in der Schmelzkurve des Systems Trinitrotoluol : Pikrylchlorid keine Molekülverbindung ausgeprägt ist. Für die abweichenden Angaben von GRIMM[15]), HERTEL und RÖMER[16]) kann keine Erklärung gefunden werden. Was die präparative Darstellung der „Molekülverbindung" aus einem äquimolekularen Gemisch durch Auskristallisation aus einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff anbelangt, so ist die Entstehung eines einheitlichen Kristallisates auf diesem Wege kein Beweis für eine Molekülverbindung, da Mischkristalle sich ebenso verhalten. Wir haben ein solches Kristallisat ebenfalls hergestellt und durch Kombination mit den reinen Komponenten im Kontaktpräparat durchaus Ergebnisse erhalten, die mit unseren anderen Untersuchungen vollständig in Einklang standen. Auch die Kristallisation aus Gemischen in anderen Mengenverhältnissen bis zu etwa 60% Pikrylchloridzusatz liefert wegen der Mischkristallbildung einheitliche

[15]) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 201.
[16]) E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 280.

Produkte. Die von HERTEL und RÖMER gefundene Identität des Raumgitters von Trinitrotoluol einerseits und des Kristallisates aus einer äquimolekularen Mischung andererseits läßt sich mit unseren Ergebnissen besser vereinbaren, als eine mangelnde Mischbarkeit bei so weitgehender Gittcranalogie verständlich wäre.

Die Umwandlungs- und Schmelzvorgänge im Kontaktpräparat sind in einem Film festgehalten, der gemeinsam mit der Reichsanstalt für Film und Bild des Reichsministeriums für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung unter dem Titel „Isomorphie und Isopolymorphie" hergestellt wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpen-Universität.

# Zur isomorphen Vertretbarkeit der Gruppen $-CH=CH-$ und $-CH_2-CH_2-$ (Zimtsäure und Hydrozimtsäure.)

Von

**Adelheid Kofler und Maria Brandstätter.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 42.)

Das Schmelzdiagramm von trans-Zimtsäure und Hydrozimtsäure besteht aus drei Teilkurven. Neben einer vollständigen, aus je einer instabilen Form der beiden Komponenten hervorgehenden Mischkristallreihe, die in einem großen mittleren Bereich des Zustandsdiagrammes beständig ist, werden zwei unvollständige Reihen, einerseits vom Strukturtypus der stabilen Zimtsäureform und andererseits vom Strukturtypus der stabilen Hydrozimtsäureform, gebildet. Die Umwandlungspunkte liegen bei 61° und bei 122°.

Die Dimorphie der trans-Zimtsäure wurde schon von O. Lehmann[1]) beschrieben; beide Formen verhalten sich gegeneinander monotrop, die stabile schmilzt bei 135°, die instabile bei 133°. Letztere entsteht aus der Schmelze bei raschem Abkühlen, wandelt sich aber besonders beim Erwärmen rasch in die stabile Form um. Erst in der Nähe des Schmelzpunktes nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit wieder ab, und man kann daher bei Auflegen eines Präparates auf den heißen Heiztisch die instabile Form bei 133° in der Regel vor vollständiger Umwandlung zum Schmelzen bringen. Auch die Hydrozimtsäure ist dimorph, jedoch ist die instabile Form so unbeständig, daß sie nur bei Unterkühlung auf etwa −5° in sphärolithischen Aggregaten, die sich sofort umwandeln, erhalten werden kann.

Weygand[2]) gibt an, daß trans-Zimtsäure in Hydrozimtsäure[3]) „glatt eine metastabile Modifikation" erzeugt. Weiter heißt es: „Die isomorphe Mischbarkeit ist nun zwar mit den stabilen Formen konstatiert worden, doch ist das kein entscheidendes Argument dagegen, daß nicht auch die metastabile Hydrozimtsäureform mit der stabilen trans-Zimtsäure isomorph sein könnte; wieder erweist sich jedenfalls die Impfverwandtschaft als auswählend." Aus obiger Formulierung

[1]) O. Lehmann, Z. Kristallogr. **10** (1885) 329. [2]) C. Weygand, Chemische Morphologie, Leipzig 1941, S. 120. [3]) W. Lanzendorf, Diss., Leipzig 1938.

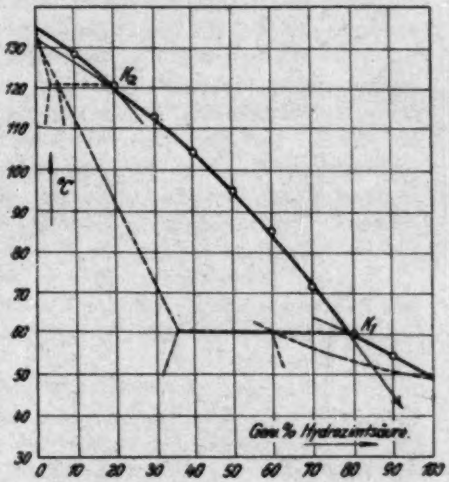
ist nicht zu ersehen, ob WEYGAND Korrespondenz zwischen den beiden stabilen Formen oder zwischen der stabilen Zimtsäure und der instabilen Hydrozimtsäure annimmt. Wenn Mischbarkeit für die stabilen Formen nachgewiesen ist, müßten die stabilen Formen als korrespondierend gelten; die Bezeichnung „isomorph" für die Beziehung zwischen der stabilen Zimtsäure und der instabilen Hydrozimtsäure kann dann nur einen niedrigeren Grad von Strukturverwandtschaft (partielle Strukturanalogie[4]) bedeuten. Jedenfalls ist es nicht möglich, daß beide Formen der Hydrozimtsäure mit der stabilen Form der Zimtsäure korrespondieren. WEYGANDs Buch enthält bezüglich des Begriffes Impfverwandtschaft Widersprüche. Während WEYGAND einerseits[5]) von der „spezifischen" Impfwirkung sagt, daß „der Kristallisationsanreger von allen möglichen stets nur die eigene oder die der eigenen korrespondierende kristalline Modifikation hervorruft", heißt es an anderer Stelle[6]), „daß artverwandte Kristallisationsanreger nicht nur eine, sondern zwei verschiedene Modifikationen der gleichen Substanz hervorrufen" können, und an dritter Stelle[7]), daß „keineswegs alle impfverwandten Stoffe im kristallographischen Sinn isomorph sind". Es ist nicht richtig, daß eine spezifische Impfwirkung nur eine korrespondierende Form erzeugen kann; es können auch andere „partiell" strukturverwandte Formen (also zwei verschiedene Modifikationen, wie auch WEYGAND beobachtet hat) entstehen, womit es zusammenhängt, daß „keineswegs alle impfverwandten Stoffe im kristallographischen Sinn isomorph" sein müssen. Aus diesem Grunde ist aber eine nach WEYGANDs Methode festgestellte Impfverwandtschaft nur selten geeignet, korrespondierende Formen aufzufinden, wie bereits an anderer Stelle[8]) ausgeführt wurde.

In dem genannten Fall trans-Zimtsäure : Hydrozimtsäure handelt es sich überhaupt nicht um eine „spezifische" Impfwirkung, wie in folgendem auseinandergesetzt werden soll. Schon BRUNI und GORNI[9]), die einen kontinuierlich ansteigenden Verlauf der Schmelzkurve dieses Zweistoffsystems angeben, kamen auf Grund des kristallographischen Befundes von BOERIS[10]), der für die beiden Kompo-

[4]) K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, Chemie der Erde 5 (1930) 437. [5]) C. WEYGAND, loc. cit., S. 51. [6]) C. WEYGAND, loc. cit., S. 62. [7]) C. WEYGAND, loc. cit., S. 101. [8]) A. KOFLER, Ber. dtsch. chem. Ges., im Druck. [9]) G. BRUNI und F. GORNI, Gazz. chim. Ital. 1 (1900) 69; 2, 139. G. BRUNI, Feste Lösungen, S. 31. [10]) BOERIS, siehe G. BRUNI und F. GORNI, loc. cit.

nenten verschiedene Kristallform fand, zu dem Schluß, daß es sich hier um einen Fall von Isodimorphie handeln dürfte.

Unsere Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: In dem System Zimtsäure : Hydrozimtsäure besteht eine vollständige Mischungsreihe zwischen der instabilen, bei 133° schmelzenden Modifikation der Zimtsäure mit einer instabilen Modifikation der Hydrozimtsäure mit der Besonderheit, daß die Mischkristalle in einem großen mittleren Bereich des Schmelzdiagrammes die beständigste Kristallart sind. Die Schmelzkurve setzt sich aus drei Teilstücken, die drei verschiedenen Kristallarten entsprechen, zusammen, wie nebenstehendes Zustandsdiagramm zeigt (Abb.). Bis etwa 78% Hydrozimtsäuregehalt entspricht die Schmelzkurve der Mischphase vom Strukturtypus der stabilen Modifikation der Hydrozimtsäure I, zwischen 78 bis etwa 18% einer Mischkristallreihe, die aus zwei instabilen Formen (II/II) hervorgegangen ist, und unter 18% der wenig mischbaren stabilen Form der Zimtsäure I. Die Umwandlungspunkte $K_1$ und $K_2$ liegen bei 61° und bei 122°. Während man das obere Ende der Mischkristallreihe II/II ohne weiteres bei raschem Abkühlen realisieren kann, gelingt dies am unteren Ende, das ist bei hydrozimtsäurereichen Schmelzen, nur bei starkem Unterkühlen auf etwa −5°. Wir konnten wegen der raschen Umwandlung der instabilen Hydrozimtsäureform ihren Schmelzpunkt nicht erhalten (Lanzendorf[11]) gibt 34° an).




Zustandsdiagramm Zimtsäure : Hydrozimtsäure.

| Gew.-% Zimtsäure: | 0 | 10 | 20 | 24 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 84 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Smp. | 49 | 55 | 60 | 64 | 72 | 86 | 96 | 105 | 114 | 121 | 124 | 129 | 135 |

[11]) W. Lanzendorf, Diss., Leipzig 1938.

Das Nacheinanderkristallisieren der drei verschiedenen Kristallarten läßt sich im Kontaktpräparat[12]) verfolgen. Es ist zweckmäßig, das zu untersuchende Präparat einige Minuten in vollständig geschmolzenem Zustand liegen zu lassen, um eine breitere Mischzone zu erhalten. Läßt man ein solches Präparat am Heiztisch abkühlen, so kristallisiert zuerst die Zimtsäure in der stabilen Form aus. Erst bei Abkühlung auf etwa 60° entsteht plötzlich in der Mischzone ein neues, der Mischkristallreihe II/II entsprechendes Kristallisat, das meist nur von wenigen Keimen ausgeht und ganz ähnlich wie eine Molekülverbindung der Kristallisationsfront der Zimtsäure entlangläuft. Bei weiterem Abkühlen verbreitert sich das Mischkristallisat; erst bei etwa 40° tritt die Kristallisation der dritten Kristallart, das ist der stabilen Hydrozimtsäureform, ein, die das mittlere Mischkristallisat zum Teil überlagert. Diese Kristallisationsvorgänge im Kontaktpräparat können auch zu der Deutung führen, daß eine Molekülverbindung vorliegt. Erst die Untersuchung der Kristallisate aus Mischschmelzen und die Aufstellung des vollständigen Zustandsdiagrammes bringen die richtige Klärung der vorliegenden Verhältnisse.

Aus der Tatsache, daß die beim Zusammentreffen von Zimtsäure mit Hydrozimtsäure entstehende Mischkristallreihe vom Strukturtypus der Zimtsäure II ($F = 133°$), deren zimtsäurereichen Glieder bis 122° beständig sein können, bei der Abkühlung erst bei etwa 60° auskristallisiert, geht hervor, daß keine spezifische Impfwirkung der stabilen Zimtsäure I auf das neu entstehende Kristallisat vorhanden ist, da sonst ihre Bildung viel früher erfolgen müßte. Es hat sich bei fast allen Fällen von Keiminduktion auf Grund struktureller Verwandtschaft gezeigt, daß sich die Kristallisationsanregung auf das Mindestmaß von Unterkühlung beschränkt, d. h. daß knapp unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Substanz bzw. unter dem eventuell vorhandenen Minimum oder Eutektikum des entsprechenden Stoffpaares bereits die spezifische Kristallisationsanregung zustande kommt. Dieser Grad von Unterkühlung ist in den letzten Fällen jedoch notwendig, um ein Auflösen des Impfkeimes bei der Weygandschen Methode zu verhindern.

Das Entstehen der stabilen Form der Hydrozimtsäure im Anschluß an das zuerst entstandene Mischkristallisat kann möglicher-

[12]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1941) 363. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. z. Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 46, 1942.

weise als spezifische Impfwirkung angesehen werden, obwohl die Kristallisationsanregung erst bei etwa 40° erfolgt, bei welcher Temperatur manchmal auch schon spontane Kristallisation eintritt.

Wie bereits erwähnt, konnten wir den Schmelzpunkt der instabilen Hydrozimtsäureform II wegen der raschen Umwandlung nicht erhalten. Welche Faktoren eine Stabilisierung der instabilen Form bei dem von LANZENDORF[11]) verwendeten Präparat verursachten, so daß ein Schmelzpunkt von 34° erhalten werden konnte, läßt sich nicht sagen. Daß häufig auch geringfügige, offenbar spezifische Verunreinigungen die Ausbildung und Haltbarkeit bestimmter instabiler Formen begünstigen, ist bekannt und wurde z. B. auch bei Pikrylchlorid[13]) beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

---

[13]) A. KOFLER und M. BRANDSTÄTTER, Z. physik. Chem., im Druck.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpen-Universität.

# Zur isomorphen Vertretbarkeit der Gruppen: $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-N=N-$.

Von

**Maria Brandstätter.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 42.)

Benzalanilin bildet mit Stilben und Azobenzol, die untereinander in dem Strukturtypus ihrer stabilen Modifikationen lückenlos mischbar sind, ebenfalls eine vollständige Mischkristallreihe vom gleichen Strukturtypus. Dieser gehört aber nicht der stabilen Form (I) des Benzalanilins (F. 52°), sondern der instabilen Form (II) (F. 28°) an. Das Schmelzdiagramm des Benzalanilins: Dibenzyl, welches nur in einer instabilen Modifikation mit Stilben und Azobenzol lückenlos mischbar ist, besteht aus drei Teilkurven, von denen zwei je einer stabilen Form des Benzalanilins bzw. Dibenzyls entsprechen, während das mittlere Teilstück die aus instabilen Formen hervorgegangene Mischkristallreihe von Benzalanilin II mit Dibenzyl II (Strukturtypus des stabilen Stilbens und Azobenzols) darstellt.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Kofler und Brandstätter[1]) über die „Polymorphie und Mischbarkeit in der isomorphen Gruppe: Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol" wurde entgegen der bisherigen Annahme festgestellt, daß lückenlose Mischbarkeit nur zwischen den Stoffen Stilben, Azobenzol, Tolan besteht, während die Systeme dieser drei Substanzen mit Dibenzyl Mischungslücken aufweisen, die darauf zurückzuführen sind, daß sich Dibenzyl nur mit einer sehr wenig haltbaren, instabilen Modifikation (II) der lückenlosen Mischbarkeit mit Stilben, Azobenzol und Tolan anschließt. Die Ursache des Nichterkennens der vorliegenden Isodimorphie auf Grund der bisherigen thermischen Analyse liegt darin, daß die Schnittpunkte der Teilkurven nur kaum merkliche Knicke im Verlauf der Schmelzkurve darstellen.

Anschließend an diese Ergebnisse wurde nun auch das Verhalten des Benzalanilins ($-N=CH-$) zu Stilben und Azobenzol einerseits und zu Dibenzyl andererseits mit Hilfe der Koflerschen Mikromethoden[2]) geprüft.

---

[1]) A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 341.

[2]) L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. z. Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 46 (1942). A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 201. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810.

1. Benzalanilin : Stilben. Für dieses System wurde von PASCAL und NORMAND[3]) Mischbarkeit nach Typus V gefunden. Untersuchungen im Kontaktpräparat und nach der thermischen Mikroanalyse führten zu folgendem Ergebnis: Benzalanilin besitzt eine verhältnismäßig gut haltbare instabile Modifikation (II) mit dem Schmelzpunkt von 28°, die mit Stilben bzw. Azobenzol und Tolan eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, d. h.: Der Strukturtypus von Benzalanilin II ist korrespondierend dem Strukturtypus von Stilben I. Im

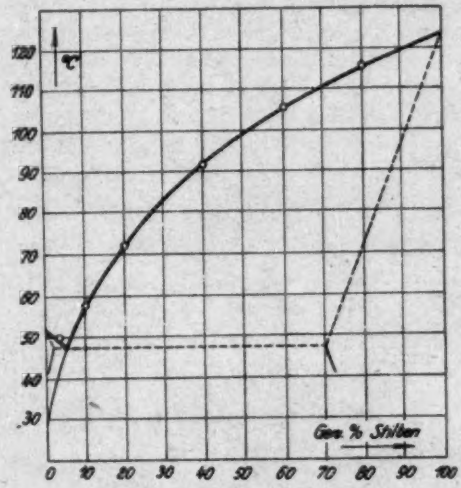



Abb. 1. System Stilben : Benzalanilin.

Kontaktpräparat[4]) wachsen die Kristalle des Stilbens in gleicher optischer Orientierung durch die Mischzone durch und bringen die ganze Schmelze des Benzalanilins in der instabilen, bei 28° schmelzenden Form zum Erstarren. Beim neuerlichen Erwärmen erfolgt der Beginn des Schmelzens im reinen Benzalanilin bei 28° und schreitet mit Erhöhung der Temperatur gegen die Mischzone vor, um schließlich bei 124° das reine Stilben zu erreichen. Es liegt also Typus I (ROOZEBOOM) vor. Erzeugt man aber in dem wieder erstarrten Präparat durch Kratzen des entsprechenden Deckglasrandes die stabile

[3]) PASCAL u. NORMAND, Bull. Soc. chim. France (4) 13 (1913). [4]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 201. Z. Elektrochem. 47 (1941) 810.

Modifikation I des Benzalanilins, so erfolgt eine rasch fortschreitende Umwandlung der instabilen Form des Benzalanilins und eines Teiles der Mischzone. Erwärmt man neuerdings, so beobachtet man den Schmelzbeginn innerhalb der Mischzone, das ist das Eutektikum zwischen den Mischkristallen des Stilbentyps und denen des stabilen Benzalanilins.

Das Mikro-Schmelzpunktsdiagramm (Abb. 1) stimmt mit dem von Pascal und Normand[5]) durch die klassische Thermoanalyse ermittelten vollständig überein.

2. Benzalanilin: Azobenzol. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei dem System Benzalanilin: Stilben. Wieder wurde Typus V nach Roozeboom gefunden (Pascal und Normand[5])). Im Kontakt-

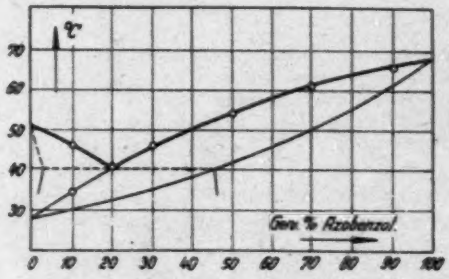



Abb. 2. System Azobenzol: Benzalanilin.

präparat läßt sich wie oben das isomorphe Fortwachsen der Azobenzolfront in der Benzalanilinschmelze als Modifikation II erkennen. Es besteht also auch hier totale Gitteranalogie zwischen Azobenzol und Benzalanilin II. Infolge verhältnismäßig großer Beständigkeit der instabilen Modifikation des Benzalanilins kann bei der thermischen Mikroanalyse die durchgehende Mischkristallreihe vollständig realisiert werden (Abb. 2). Bei raschem Abkühlen auf Eis bilden sich in allen Gemischen einheitliche Mischkristalle vom Azobenzolgittertyp. Erst beim Erwärmen tritt zwischen 0 und 20% Azobenzolzusatz Umwandlung in die Kristallart des Benzalanilin I ein.

3. Benzalanilin: Dibenzyl. Nach Pascal und Normand[5]) liegt wieder Mischkristallbildung nach Typus V vor. Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, daß es sich bei

[5]) Pascal und Normand, Bull. Soc. chim. France (4) 13 (1913).

diesem System um eine eigenartige Kombination des Typus IV mit Typus V handelt (Abb. 3). Die Schmelzpunktskurve ist nicht, wie bisher angenommen wurde, vom Eutektikum bis zum reinen Dibenzyl einheitlich, sondern es tritt eine Überschneidung zweier Kurven auf. Das Schmelzdiagramm besteht daher aus drei Teilkurven, die drei verschiedenen Gittertypen entsprechen, und zwar 1. dem Dibenzylgittertyp I, 2. dem Benzanilingittertyp I und 3. dem Benzanilingittertyp II bzw. Dibenzylgittertyp II. Mit anderen Worten: Die instabilen Formen Benzalanilin II und Dibenzyl II bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, die im mittleren Bereich des Diagramms wärmebeständig ist. Diese Mischkristallreihe entsteht aus Mischschmelzen immer als spontanes Kristallisat, das zum Typ III Roozeboom mit einem nur schwach ausgeprägten Minimum (27·5°) bei 5% Dibenzylgehalt gehört. Während sich die dibenzylreichen Mischphasen (bis etwa 5%

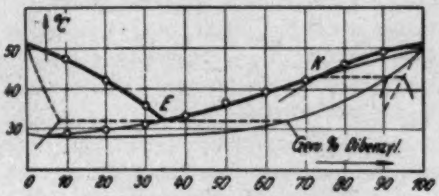



Abb. 3. System Dibenzyl: Benzalanilin.

Benzalaniligehalt) sofort umwandeln, wodurch das ursprünglich stengelige Aggregat ein fleckiges Sekundärgefüge erhält, ist schon bei 10% Benzalanilin die Umwandlung stark verlangsamt, so daß man sie sehr gut verfolgen kann. Bei 20% tritt bei Raumtemperatur keine Veränderung mehr ein, erst beim Erwärmen (43°) entstehen plötzlich in dem bereits ab etwa 38° im Schmelzen begriffenen Mischkristallisat zahlreiche Stengel von Dibenzyl I. Bei 30% Benzalanilin tritt beim Erwärmen keine Umwandlung mehr ein, die Schmelzkurve wird nunmehr bis zum eutektischen Gemisch, das ist also von etwa 25 bis 65% Benzalanilin, von der Mischphase II/II gebildet. Ein ähnlicher Fall, bei dem eine aus zwei instabilen Formen hervorgehende Mischphase innerhalb eines größeren Teiles des Zustandsdiagrammes beständig ist, wurde von Kofler und Brandstätter[9]) beim System trans-Zimtsäure: Hydrozimtsäure gefunden.

[9]) A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192** (1943) 71.

Dem beschriebenen Verhalten entsprechend, nehmen die Kristallisationsvorgänge im Kontaktpräparat einen etwas anderen Verlauf als bei den oben angeführten Fällen. Weder Dibenzyl I noch Benzalanilin I vermag in der Schmelze des anderen isomorph weiterzuwachsen, da beide Gittertypen nur beschränkt mischbar sind. Läßt man zuerst Dibenzyl als stengelige Modifikation I erstarren (die instabile ist nur bei sehr starker Unterkühlung auf etwa −10° haltbar), so sieht man vorerst das Stehenbleiben der Kristallisationsfront, bald aber entstehen an dieser, von mehreren Stellen (offenbar durch Keiminduktion) ausgehend, neue rautenförmige Kristalle, die langsam gegen die Benzalanilinschmelze vorwachsen und in dieser die instabile Modifikation II erzeugen. Bei langsamem Erwärmen schmilzt nun zuerst der dem Minimum entsprechende Streifen der Mischzone bei 27·5° heraus, dem bald das Benzalanilin II folgt. Hat man aber vor dem Erwärmen die Umwandlung des Benzalanilins II in I bewerkstelligt, so schmilzt zuerst das Eutektikum (32°) zwischen der Benzalanilinmischphase I und der Mischkristallreihe II/II; bei weiterem Erwärmen setzt sich letztere immer mehr vom Dibenzyl I ab, um bei 43° vollständig zu verschwinden.

Das Verhalten des Benzalanilins gegenüber Dibenzyl stimmt vollkommen mit dem von Kofler und Brandstätter[7]) bei der Untersuchung der binären Systeme des Dibenzyls mit Stilben, Azobenzol und Tolan gefundenen überein. Dibenzyl nimmt in allen Fällen nur mit der instabilen Modifikation II an der Mischkristallbildung teil. Bei allen fünf Stoffen besteht übereinstimmend Mischbarkeit im Strukturtypus des stabilen Stilbens bzw. Azobenzols oder Tolans. Benzalanilin ist also in bezug auf die Mischkristallbildung den anderen vier Stoffen vollkommen gleichwertig zu behandeln.

Diese Tatsache ist deshalb von Wichtigkeit, weil die Feststellung einer Mischbarkeit häufig zur Lösung von Konstitutionsfragen herangezogen wird. So wurde z. B. zur Untersuchung der Frage der cis-trans-Isomerie des Benzalanilins von Wiegand und Merkel[8]) neben optischen Methoden auch die thermische Analyse herangezogen. Die beiden Autoren ziehen aus der Tatsache, daß Benzalanilin sowohl mit Stilben als auch mit Azobenzol keine lückenlose, sondern nur beschränkte Mischbarkeit nach Typ V aufweist, den Schluß, daß dieses

[7]) A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 341.
[8]) Wiegand und Merkel, Liebigs Ann. Chem. **550** (1942) H. 3, 175.

Verhalten des Benzalanilins „mit einer trans-Konfiguration unvereinbar" ist. Da nach den oben angeführten Untersuchungen sich Benzalanilin aber genau gleich dem Stilben und Azobenzol gegenüber verhält wie Dibenzyl zu den beiden (der Unterschied besteht nur in der Lage des Schnittpunktes der zwei entsprechenden Kurven, der einmal tiefer und einmal höher liegt als der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente), so kann dies nicht als Grund für einen anderen strukturchemischen Bau angeführt werden. Bei der Beurteilung derartiger Fragen muß immer vorerst nach den korrespondierenden[9]) Formen auf Grund einer eventuell vorhandenen Polymorphie gesucht werden, die in vielen Fällen eine unerkannte Mischbarkeit aufzudecken vermag[10]). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Beurteilung der Mischbarkeit bei den einzelnen Autoren nicht gleichartig ist. So hat BRUNI[11]) für denselben Fall, das ist für Benzalanilin, gerade wegen der, wenn auch nur beschränkten Mischbarkeit desselben mit Stilben und Dibenzyl, die trans-Konfiguration angenommen, offenbar deshalb, weil BRUNI von der Häufigkeit der Isodimorphie überzeugt war.

Die neueren Polymorphieforschungen[12]) haben ergeben, daß die Erscheinung der Polymorphie auf verschiedenen Ursachen beruhen kann. Es ist daher die Lösung eines strukturchemischen Problemes auf Grund von Mischkristallbildung eng mit der Frage nach der Ursache der Bildung einer bestimmten Modifikation verknüpft und nur mit dieser gleichzeitig zu lösen.

Die Umwandlungs- und Schmelzvorgänge im Kontaktpräparat Benzalanilin: Dibenzyl sind in einem Film festgehalten, der gemeinsam mit der Reichsanstalt für Film und Bild des Reichsministeriums für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung unter dem Titel „Isomorphie und Isopolymorphie" hergestellt wurde.

---

[9]) P. GROTH, Pogg. Ann. 141, 31. Chemische Kristallographie, Leipzig 1919. [10]) L. KOFLER und A. KOFLER, Ber. dtsch. chem. Ges., im Druck. [11]) G. BRUNI, Über feste Lösungen, S. 53. [12]) K. SCHAUM, Z. Elektrochem. 46 (1940) 229.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpen-Universität.



276

# Isodimorphie bei einem angeblichen Fall von Mischkristallbildung nach Typus Ia.

Von

**Maria Brandstätter.**

(Eingegangen am 12. 2. 43.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

Das im Schrifttum als Vertreter für Mischkristallbildung nach Typus Ia bei organischen Komponenten angeführte System *p*-Bromjodbenzol : *p*-Dijodbenzol wurde als ein Fall von Isodimorphie erkannt. Die resultierende Schmelzkurve entspricht Typus IV (Roozeboom).

Das System *p*-Bromjodbenzol : *p*-Dijodbenzol wurde zuerst von Nagornow[1]) und später von Rheinboldt und Kircheisen[2]) untersucht und lückenlos mischbar mit Wendetangente (Typus Ia nach Ruer[3])) gefunden. Rheinboldt und Kircheisen betonen, daß dieses System „der einzige bisher bei organischen Komponenten bekanntgewordene Fall dieser Art" ist. (Später wurde ähnliches Verhalten nur noch an zwei Systemen von Carey und Smith[4]) beschrieben.)

Eine neuerliche Aufnahme des Zustandsdiagrammes mit Hilfe der mikroskopischen Methoden von Kofler[5]) führte dagegen zu dem Ergebnis, daß keine lückenlose Mischbarkeit über eine Molekülverbindung vorliegt (Typus Ia), sondern daß es sich auf Grund von Isodimorphie um einen Typus IV nach Roozeboom handelt. *p*-Dijodbenzol ist mit einer instabilen Form des *p*-Bromjodbenzols lückenlos mischbar, die beiden stabilen Formen dagegen gehören verschiedenen Strukturtypen an. Die durch das Schneiden zweier Mischungsreihen gebildete Mischungslücke reicht etwa von 20 bis 40% *p*-Dijodbenzolgehalt. Die der Kristallart der *p*-Dijodbenzols (oder *p*-Bromjodbenzol II) entsprechende Reihe kann vollständig erhalten werden,

---

[1]) N. N. Nagornow, Z. physik. Chem. 75 (1911) 580. [2]) H. Rheinboldt und M. Kircheisen, J. prakt. Chem. (2) 113 (1926) 199. [3]) R. Ruer, Z. physik. Chem. 59 (1907) 4; 64 (1908) 371. [4]) P. C. Carey und J. S. Smith, J. chem. Soc. London 1932, 1348 nach Chem. Zbl. 1934 I, 525. [5]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 201; 187 (1941) 363; Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beiheft 46 zur Z. Ver. dtsch. Chem. Berlin 1942.

während die Mischkristallreihe des *p*-Bromjodbenzols I nicht weit über den Schnittpunkt der beiden Kurven (bei 15% *p*-Dijodbenzolgehalt) verfolgt werden kann.

Die Schmelzpunkte stimmen mit den von RHEINBOLDT und KIRCHEISEN gefundenen gut überein.

| % Zusatz v. *p*-Dijodbenzol: | 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 |
|---|---|
| Fp. stabil: | 90, 91, 94, 99, 103, 108, 112, 120, 129 |
| Fp. instabil: | 88, 90, 93·5 |

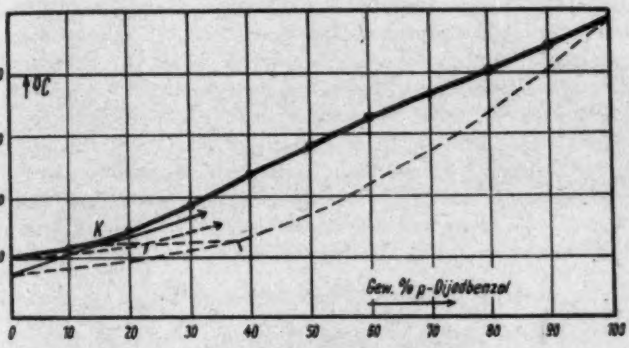



Abb. 1. System *p*-Bromjodbenzol : *p*-Dijodbenzol.

Bis zu etwa 15% Gehalt an *p*-Dijodbenzol (Abb. 1) sind Mischkristalle stabil, die dem Strukturtyp des *p*-Bromjodbenzols I entsprechen, während alle Mischkristalle mit mehr Dijodbenzolgehalt dem Strukturtyp von *p*-Dijodbenzol angehören. Die zwei verschiedenen Kristallarten sind im Mikroskop leicht zu unterscheiden, da erstere in rechteckigen Blättchen wachsen, letztere dagegen gelappte Platten darstellen. Bei rascher und starker Abkühlung gelingt es, auch Schmelzen mit weniger als 15% *p*-Dijodbenzol wenigstens zum Teil als Mischkristalle der beiden korrespondierenden Formen *p*-Bromjodbenzol II mit *p*-Dijodbenzol zum Erstarren zu bringen. Diese sind jedoch wenig haltbar und wandeln sich beim Erwärmen in die für diese Konzentration beständigeren Mischkristalle der Form I des *p*-Bromjodbenzols um, wie man am besten an einer Mischung mit 10% *p*-Dijodbenzolgehalt beobachten kann. Bei 15% *p*-Dijodbenzol kann man beim Umwandlungspunkt 92·5° die beiden Strukturtypen

nebeneinander schmelzen sehen, während bei 18%igen Mischungen beim Umwandlungspunkt die ursprünglichen Mischkristalle des *p*-Bromjodbenzols I unter Ausscheidung von *p*-Bromjodbenzolmischkristallen II schmelzen.

Das Kontaktpräparat bestätigt die auf Grund der thermischen Analyse im Mikroskop gefundenen Ergebnisse. Die Kristalle des stabilen *p*-Dijodbenzols vermögen nämlich bei einigermaßen vorsichtiger Abkühlung die Kontaktzone unter Ausscheidung von Mischkristallen zu durchwachsen und bringen die Schmelze des *p*-Bromjodbenzols in einer instabilen Modifikation II (Fp. 88°) zum Erstarren. Durch Kratzen am Deckglasrand erzeugtes *p*-Bromjodbenzol I wandelt die instabile Form um. Am besten gelingt das Durchwachsen der Kristallisationsfront des *p*-Dijodbenzols in der Schmelze von *p*-Bromjodbenzol, wenn man ein auf etwa 100° erwärmtes Kontaktpräparat rasch auf den warmen Heiztisch bei 85° legt. Meist erfolgt aber bald spontane Umwandlung in die stabile Form. Beim Erwärmen eines Kontaktpräparates kann man nach dem Verlauf des Schmelzvorganges das einem Typus IV entsprechende Ansteigen der Schmelzkurve sowie den Umwandlungspunkt bei 92·5° feststellen.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpen-Universität.

# Die Ermittlung von Siedetemperaturen und Dampfdrucken durch Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Federwaagemethode von O. Ruff.

Von

**Carl Wagner.**

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 42.)

Nach der Federwaagemethode von O. Ruff wird die Siedetemperatur einer Substanz durch fortlaufende Verfolgung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei stetig steigender Ofentemperatur und vorgegebenem Druck eines indifferenten Ofenfüllgases ermittelt; der Siedepunkt ist durch eine stark beschleunigte Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Allgemein ist die Verdampfungsgeschwindigkeit durch das Zusammenwirken von Diffusionsvorgängen und Wärmeübergang bedingt. In der vorliegenden Arbeit werden Gleichungen abgeleitet, die den Gang der Verdampfungsgeschwindigkeit als Funktion des Ofenfüllgasdrucks bei konstanter Ofentemperatur sowie als Funktion der Ofentemperatur bei konstantem Druck des Ofenfüllgases darstellen. Hierbei ergeben sich grundsätzlich stetige Funktionen. Für die praktische Anwendung der Methode von O. Ruff ist entscheidend, daß bei Überschreitung des Siedepunktes innerhalb eines möglichst kleinen Temperaturgebietes eine möglichst große Änderung des Differentialquotienten der Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Temperatur erhalten wird. Hierfür sind die für die Diffusion bestimmenden Faktoren möglichst klein zu machen (kleiner Diffusionsquerschnitt, großer Diffusionsweg), während die den Wärmeübergang bestimmenden Faktoren möglichst groß sein sollen. Für ausgewählte Versuchsbedingungen werden die Zahlenwerte dieser Faktoren berechnet und die theoretisch berechneten Kurven der Verdampfungsgeschwindigkeit mitgeteilt, um einen Überblick über die bei Ausschluß sonstiger Störungen erreichbare Genauigkeit zu erhalten. Die gleichen Überlegungen gelten für das Verfahren von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze (Ermittlung von Dampfdrucken durch Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstanter Ofentemperatur und stufenweise erniedrigtem Druck des Ofenfüllgases).

## 1. Problemstellung.

Zur Bestimmung von Siedepunkten bzw. Dampfdrucken von Metallen, Oxyden und Salzen bei hohen Temperaturen (1000° C und darüber) hat O. Ruff[1]) folgendes Verfahren entwickelt. Der zu unter-

[1]) O. Ruff und B. Bergedahl, Z. anorg. allg. Chem. **106** (1919), 76; über die weitere Ausgestaltung des Verfahrens vgl. besonders O. Ruff und S. Mugdan, Z anorg. allg. Chem. **117** (1921) 147; J. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934)

suchende Stoff in flüssiger oder fester Form befindet sich in einem verschlossenen Tiegel mit kleiner Öffnung im Deckel. Der Tiegel hängt an einer Federwaage in einem elektrischen Ofen mit einem indifferenten Füllgas von vorgegebenem Druck. Beobachtet werden der Gewichtsverlust des Tiegels infolge Verdampfung sowie die Tiegeltemperatur bei stetig steigender Ofentemperatur. Bei tiefen Temperaturen ist der Sättigungsdruck des Stoffes im Tiegel kleiner als der außen herrschende Druck des Ofenfüllgases. Für die Verflüchtigung und Gewichtsabnahme ist dann die Diffusion des Dampfes durch die Öffnung im Tiegeldeckel maßgebend; dieser Vorgang verläuft verhältnismäßig langsam. Mit ansteigender Temperatur wird schließlich der Sättigungsdruck den vorgegebenen äußeren Druck erreichen; die zugehörige Temperatur wird als Siedepunkt bezeichnet. Bei weiterer Erhitzung erfolgt die Verflüchtigung und die Gewichtsabnahme des Tiegels sehr rasch, indem dann im wesentlichen nur noch die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs zeitbestimmend ist. Nach dieser qualitativen Überlegung könnte man bei Darstellung der Verdampfungsgeschwindigkeit als Funktion der Ofentemperatur (bzw. als Funktion der Zeit bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit) einen scharfen Knickpunkt bei der Siedetemperatur erwarten. O. Ruff hat aber darauf hingewiesen, daß bereits unterhalb des Siedepunktes die Verdampfungsgeschwindigkeit beschleunigt mit der Temperatur ansteigt, so daß ein scharfer Knickpunkt tatsächlich nicht auftritt. Dennoch läßt sich vielfach die Temperatur stark anwachsender Verflüchtigungsgeschwindigkeit und damit auch der Siedepunkt für den vorgegebenen Druck hinreichend genau bestimmen.

W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze[2]) haben ein etwas abweichendes Verfahren benutzt, indem die Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstanter Ofentemperatur und bei stufenweise erniedrigtem Füllgasdruck beobachtet wird. Ein stark beschleunigter Anstieg der Verdampfungsgeschwindigkeit zeigt an, daß der Sättigungsdruck gleich dem Druck des Füllgases ist.

---

367. Über weitere Messungen vgl. O. Ruff und P. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 117 (1921) 172; O. Ruff, G. Schmidt und S. Mugdan, Z. anorg. allg. Chem. 123 (1922) 83; O. Ruff und M. Hartmann, Z. anorg. allg. Chem. 132 (1924) 29; O. Ruff und M. Konschak, Z. Elektrochem. 32 (1926) 515; O. Ruff und L. Le Boucher, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934) 376; E. Kordes und F. Raal, Z. anorg. allg. Chem. 181 (1929) 225.

[2]) W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932) 1.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Aufstellung geschlossener Gleichungsausdrücke für die Verdampfungsgeschwindigkeit, um sichere Unterlagen für die zweckmäßige Auswahl der Versuchsbedingungen, für die Auswertung von Beobachtungen und für Genauigkeitsschätzungen zu erhalten.

## 2. Diffusionsgleichungen.

In einem Gemisch der Gase 1 und 2 gilt bei gleichzeitiger Diffusion und Strömung für ein eindimensionales Problem:

$$\dot{n}_1 = -q \cdot D_1 \cdot \frac{dc_1}{dx} + q \cdot c_1 \cdot w, \tag{1}$$

$$\dot{n}_2 = -q \cdot D_2 \cdot \frac{dc_2}{dx} + q \cdot c_2 \cdot w. \tag{2}$$

Hierin bedeutet:

$x$ Ortskoordinate.

$\dot{n}_1$ bzw. $\dot{n}_2$ die insgesamt durch den Querschnitt $q$ in der $x$-Richtung pro Zeiteinheit hindurchgehende Menge des Gases 1 bzw. 2 (Mol/sec).

$q$ Querschnitt ($cm^2$).

$D_1$ bzw. $D_2$ Einzeldiffusionskoeffizient ($cm^2$/sec) des Gases 1 bzw. 2.

$c_1$ bzw. $c_2$ Konzentration des Gases 1 bzw. 2 (Mol/$cm^3$).

$w$ lineare Strömungsgeschwindigkeit (cm/sec).

Bei der praktischen Durchführung von Versuchen zur Bestimmung von Diffusionskonstanten kann man z. B. nach dem Gewehrlaufverfahren arbeiten. Bei Versuchsbeginn stehen die Einzelgase unter gleichem Druck in der linken bzw. rechten Hälfte eines abgeschlossenen Rohres hinter einer Trennwand einander gegenüber. Nach Beseitigung der Trennwand erfolgen Diffusion und Strömung derart, daß der Gesamtdruck an allen Stellen konstant bleibt. Somit ist auch die Summe der Konzentrationen überall gleich groß, und es gilt:

$$\frac{dc_1}{dx} + \frac{dc_2}{dx} = 0. \tag{3}$$

Das bedeutet gleichzeitig, daß auch die Summe der durch einen beliebigen Querschnitt hindurchgehenden Mengen der Gase 1 und 2 gleich Null sein muß:

$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 0. \tag{4}$$

Mit Hilfe von Gleichung (3) und (4) folgt aus (1) und (2) unter Elimination der Strömungsgeschwindigkeit $w$:

$$\dot{n}_1 = -\dot{n}_2 = -q \cdot \left[\frac{D_1 \cdot c_2 + D_2 \cdot c_1}{c_1 + c_2}\right] \cdot \frac{dc_1}{dx}. \tag{5}$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern wird üblicherweise als Diffusionskoeffizient $D_{12}$ der Gasmischung bezeichnet:

$$D_{12} = \left[\frac{D_1 \cdot c_2 + D_2 \cdot c_1}{c_1 + c_2}\right]. \tag{6}$$

Zur näheren Untersuchung der Messungen nach der Federwaagemethode von O. Ruff denken wir uns die von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze benutzte Versuchsanordnung nach Abb. 1 gegeben, also ein Verdampfungsgefäß, das Stoff 2 enthält, mit angesetzter Kapillare, während außerhalb ein indifferentes Ofenfüllgas mit der Konzentration $c_1^{(0)}$ vorliegt. Der Durchmesser der Kapillare sei so gering, daß der Diffusionswiderstand innerhalb der Substanzkugel zu vernachlässigen sei. Dort soll also überall die der Temperatur $T_i$ entsprechende Sättigungskonzentration $c_2^{(i)}$ entsprechend dem Sättigungsdruck $p_2^{(i)}$ herrschen. Systeme mit geringer Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes zwischen Dampf und Bodenkörper, also z. B. Aluminiumchlorid entsprechend den Beobachtungen von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze (loc. cit.), sollen also von der vorliegenden Untersuchung ausgeschlossen sein. Ferner sei angenommen, daß das verdampfende Gas 2 innerhalb des Ofenraumes durch Diffusion und Konvektion zu den kälteren Ofenenden so rasch verschwindet, daß am Ende der Kapillare des Verdampfungsgefäßes Konzentration und Partialdruck für Stoff 2 praktisch gleich Null gesetzt werden können.

Abb. 1.
Verdampfungsgefäß.

Im stationären Zustand wandert allein Gas 2 aus dem Innern des Verdampfungsgefäßes nach außen; hingegen findet praktisch kein Transport von Gas 1 statt. An Stelle von (4) ist somit zu setzen:

$$\dot{n}_1 = 0. \tag{7}$$

Mit Hilfe von Gleichung (3) und (7) folgt aus Gleichung (1) und (2) unter Elimination der Strömungsgeschwindigkeit $w$ sowie unter Einführung von (6):

$$\dot{n}_2 = q \cdot \left[\frac{D_1 \cdot c_2 + D_2 \cdot c_1}{c_1 + c_2}\right] \cdot \frac{c_1 + c_2}{c_1} \cdot \frac{dc_2}{dx} = q \cdot D_{12} \cdot (c_1 + c_2) \cdot \frac{d \ln c_1}{dx}. \tag{8}$$

Bei gegebenem Druck des Ofenfüllgases = Gesamtdruck $P$ kann $c_1 + c_2 = P/RT$ gesetzt werden. Unter Einführung der Partialdrucke $p_i$

und $p_2$ für irgendeine Stelle der Kapillare kann $d \ln c_1 = d \ln p_1 = d \ln (P - p_2)$ gesetzt werden. Da ferner die pro Zeiteinheit transportierte Stoffmenge im stationären Zustand ortsunabhängig ist, muß auch $d \ln c_1/dx = d \ln (P-p_2)/dx$ unabhängig von $x$ sein, wenn der Querschnitt $q$ überall gleich ist und wenn der Diffusionskoeffizient $D_{12}$ als konzentrationsunabhängig angenommen wird[3]). Durch Einsetzen der Werte für $p_2$ an den Enden der Kapillare (vgl. Abb. 1) folgt:

$$\frac{d \ln c_1}{dx} = \frac{d \ln (P - p_2)}{dx} = \frac{\ln P - \ln (P - p_2^{(i)})}{l}. \tag{9}$$

Einsetzen in (8) liefert die bereits von J. Stefan[4]) abgeleitete Verdunstungsgleichung:

$$\dot{n}_2 = q \cdot D_{12} \cdot \frac{P}{RT} \cdot \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{P}{P - p_2^{(i)}} = A \cdot \ln \frac{P}{P - p_2^{(i)}}. \tag{10}$$

Die vorstehend eingeführte Hilfsgröße $A$ mit der Definition:

$$A = \frac{q}{l} \cdot D_{12} \cdot \frac{P}{RT} \tag{11}$$

ist gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit für $P/(P - p_2^{(i)}) = e = 2{\cdot}718$.

Da der Diffusionskoeffizient $D_{12}$ umgekehrt proportional dem Gesamtdruck $P$ ist, ist für das Produkt $P \cdot D_{12}$ einfach der Diffusionskoeffizient $D_{12}$ $(P = 1)$ einzusetzen. Der Parameter $A$ ist daher druckunabhängig:

$$A = \frac{q}{l} \cdot \frac{D_{12}(P = 1 \text{ Atm.})}{RT} \tag{12}$$

Solange der Sättigungsdruck $p_2^{(i)}$ klein gegen den Gesamtdruck $P$ ist, wird die Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ einfach proportional $p_2^{(i)}$, wie aus Gleichung (10) durch Reihenentwicklung des Logarithmus abzulesen ist. Bei Annäherung von $p_2^{(i)}$ an $P$ geht jedoch diese Proportionalität verloren. Insbesondere wird für $p_2^{(i)} \to P$ kein Grenzwert der Verdampfungsgeschwindigkeit erreicht, sondern es geht $\dot{n}_2$ logarithmisch gegen unendlich. Durch explizite Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit $w$ läßt sich zeigen, daß dann das Strömungsglied gegenüber dem Diffusionsglied in Gleichung (2) innerhalb des Hauptteils der Kapillare immer mehr an Bedeutung gewinnt.

---

[3]) Falls der Querschnitt in Wirklichkeit eine Funktion von $x$ ist, so wäre in allen folgenden Formeln an Stelle von $q/l$ der reziproke Wert des über die ganze Kapillarlänge erstreckten Integrals $\int \frac{dx}{q(x)}$ einzusetzen.

[4]) J. Stefan, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 68 (1874) 385.

### 3. Wärmeübergangsgleichungen.

Für das weitere Verständnis der Methode von O. Ruff ist wesentlich, daß im stationären Zustand die Temperatur $T_i'$ der Oberfläche der Substanz im Verdampfungsgefäß etwas niedriger als die Temperatur $T_0$ des umgebenden Ofens ist, indem sich jeweils ein gewisses Temperaturgefälle $T_0 - T_i'$ einstellt, bei dem der Aufwand an Verdampfungswärme durch Strahlung und Leitung gedeckt wird. Unter Einführung einer Wärmeübergangsgröße $K$ (= pro Zeiteinheit bei 1° Temperaturdifferenz an das Verdampfungsgefäß übergehende Wärmemenge) ist der Wärmeübergang pro Zeiteinheit gleich $K \cdot (T_0 - T_i')$, und dieser Größe muß der Aufwand an Verdampfungswärme gleich sein, also gleich $\dot{n}_2 \cdot \lambda$, wenn $\lambda$ die Verdampfungswärme für 1 Mol Stoff 2 bedeutet. Hiermit ergibt sich für die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Verdampfungsgefäß:

$$T_0 - T_i' = \frac{\dot{n}_2 \cdot \lambda}{K}. \tag{13}$$

### 4. Die Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstanter Ofentemperatur und bei stufenweise erniedrigtem Gesamtdruck.

Wir untersuchen zunächst das Verfahren von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze (loc. cit.), d. h. Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ bei konstanter Ofentemperatur $T_0$ und stufenweise erniedrigtem Druck $P$.

Entsprechend den vorstehend eingeführten Temperaturgrößen sind folgende Druckgrößen zu unterscheiden:

a) $p_2^{(i)}$ Sättigungsdruck für Stoff 2 bei der Temperatur $T_i'$ des Verdampfungsgefäßes.

b) $p_2^{(0)}$ Sättigungsdruck für Stoff 2 bei der Ofentemperatur $T_0$.

Zur Aufstellung einer Gleichung, die den Funktionszusammenhang zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ und Gesamtdruck $P$ darstellt, schreiben wir:

$$P = p_2^{(0)} + (P - p_2^{(i)}) - (p_2^{(i)} - p_2^{(0)}). \tag{14}$$

Durch Auflösung der Klammern sieht man ohne weiteres, daß die rechte Seite identisch mit der linken Seite gleich $P$ wird. Der Vorteil der Zerlegung in (14) besteht darin, daß die Druckdifferenzen in (14) in einfachen Beziehungen zu der Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ stehen. Zunächst folgt ohne weiteres aus (10):

$$P - p_2^{(i)} = P \cdot \exp\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right). \tag{15}$$

Da im folgenden hauptsächlich der Fall $p_2^{(0)} \sim P$ interessiert, kann die Größe $P$ auf der rechten Seite näherungsweise durch $p_2^{(0)}$ ersetzt werden.

$$P - p_2^{(i)} \approx p_2^{(0)} \cdot \exp.\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right). \tag{16}$$

Auf Grund der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Dampfdruckgleichung:

$$\frac{d \ln p_2}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \tag{17}$$

kann ferner für kleine Differenzen zwischen $p_2^{(0)}$ und $p_2^{(i)}$ geschrieben werden:

$$p_2^{(0)} - p_2^{(i)} = p_2^{(0)} \cdot \frac{\lambda}{RT_0^2} \cdot (T_0 - T_i). \tag{18}$$

Einsetzen von (13) in (18) ergibt:

$$p_2^{(0)} - p_2^{(i)} = p_2^{(0)} \cdot \frac{\lambda}{RT_0^2} \cdot \frac{\lambda}{K} \cdot \dot{n}_2 = p_2^{(0)} \cdot \frac{\dot{n}_2}{B}. \tag{19}$$

Die hier eingeführte Hilfsgröße

$$B = \frac{K \cdot RT_0^2}{\lambda^2} \tag{20}$$

ist gleich dem hundertfachen Wert der Verdampfungsgeschwindigkeit bei einer Temperaturdifferenz $T_0 - T_i$, die gerade einem relativen Unterschied von 1% zwischen Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ bei der Ofentemperatur $T_0$ und dem tatsächlichen Druck $p_2^{(i)}$ im Verdampfungsgefäß bei der Temperatur $T_i$ entspricht.

Einsetzen von (16) und (19) in (14) und Division durch $p_2^{(0)}$ liefert:

$$\frac{P}{p_2^{(0)}} = 1 + \exp.\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right) - \frac{\dot{n}_2}{B}. \tag{21}$$

In Gleichung (21) ist der gesuchte Zusammenhang zwischen Gesamtdruck $P$ und Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ gefunden, wenn auch eine Auflösung nach $\dot{n}_2$ infolge des transzendenten Charakters der Gleichung (21) nicht möglich ist. Die Gesetzmäßigkeiten der Funktionsdarstellung (21) sind jedoch leicht zu erfassen und werden durch die Kurven der Abb. 2 veranschaulicht. Im einzelnen können sinngemäß zwei Teilgebiete mit nicht allzu breitem Übergangsgebiet unterschieden werden.

1. Verdunstungsgebiet ($P > p_2^{(0)}$). Wenn der Gesamtdruck $P$ höher als der Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ bei der vorgegebenen Ofentemperatur $T_0$ ist, so sind die Verdampfungsgeschwindigkeiten $\dot{n}_2$ verhältnismäßig klein, und die Temperaturabsenkung $T_0 - T_i$ nach Gleichung (13) fällt nicht wesentlich ins Gewicht. Somit ist $p_2^{(0)} - p_2^{(i)}$ in (14) sowie das entsprechende Glied $-\dot{n}_2/B$ in (21) zu vernachlässigen.

Damit wird allein der Diffusionsfaktor $A$ entscheidend; die Kurven für verschiedene Parameter $A/B$ fallen nahezu zusammen. Dieser Fall ist unter den Bedingungen der Abb. 2 verwirklicht, wenn der Gesamtdruck $P$ um 5% höher als der Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ bei der Ofentemperatur $T_0$ ist. Die Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$

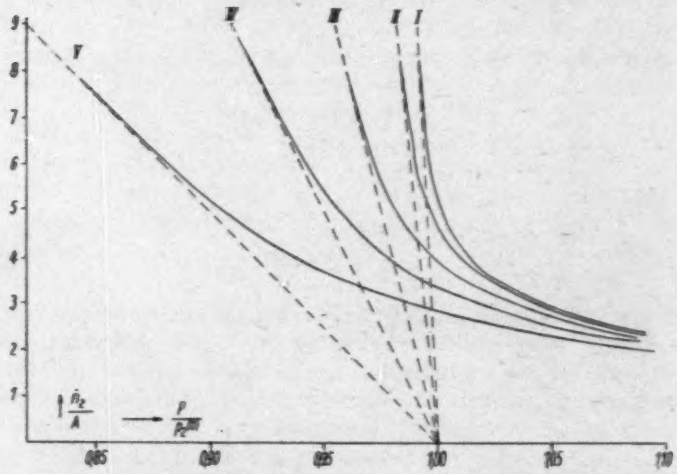



Abb. 2. Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ bei konstanter Ofentemperatur $T_0$ als Funktion des Verhältnisses $P/p_2^{(0)}$ (= Gesamtdruck : Sättigungsdruck bei der Ofentemperatur $T_0$) mit $A/B$ als Parameter berechnet nach Gleichung (20).

Kurve I: $A/B = 0{\cdot}001$ Kurve III: $A/B = 0{\cdot}005$ Kurve V: $A/B = 0{\cdot}02$
Kurve II: $A/B = 0{\cdot}002$ Kurve IV: $A/B = 0{\cdot}01$

Die gestrichelten Geraden veranschaulichen die Extrapolation des praktisch geradlinigen Astes bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse; in diesem Punkt ist der Druck $P$ gleich dem Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ bei der vorgegebenen Ofentemperatur $T_0$.

bei weiterer Vergrößerung des Ofenfüllgasdruckes $P$ ist verhältnismäßig klein.

2. Siedegebiet ($P < p_2^{(0)}$). Wenn der Gesamtdruck $P$ kleiner als der Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ ist, dann wird die Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ groß und wird im wesentlichen durch den Wärmeübergang bestimmt. Bei großen Werten von $\dot{n}_2$ ist dann das Glied $\dot{n}_2/B$ in (21) vorzugsweise entscheidend, also entsprechend einer Linearbeziehung zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ und Gesamtdruck $P$. Der

lineare Verlauf ist aus dem linken Teil der Abb. 2 ohne weiteres ersichtlich.

Aus Abb. 2 ist ferner ersichtlich, daß Verdunstungsast und Siedeast um so deutlicher voneinander geschieden sind, je kleiner der Quotient $A/B$ ist. D. h. der Parameter $B$ für den Wärmeübergang nach (20) soll möglichst groß im Verhältnis zum Parameter $A$ für die Diffusion nach (11) sein.

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, haben W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze (loc. cit.) Messungen ausgeführt, die den Bedingungen der Abb. 2 entsprechen. Hierbei wurden Meßpunkte erhalten, die durch zwei einander schneidende Geraden approximiert wurden. Die tatsächliche Lage der Meßpunkte erlaubt jedoch auch die Darstellung durch stetige Kurvenzüge nach Art der Abb. 2.

W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze haben angenommen, daß Gleichheit zwischen Außendruck $P$ und Sättigungsdruck $p_2^{(0)}$ jeweils beim Schnittpunkt der als geradlinig angenommenen Kurvenäste vorhanden ist. Aus Gleichung (21) und der zugehörigen Diskussion ist jedoch zu entnehmen, daß richtiger die Asymptote des steileren Kurvenastes (Siedegebiet) bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse zu verlängern ist. Aus Abb. 2 ist abzulesen, daß die Asymptote mit der Meßkurve praktisch zusammenfällt, sobald die $\dot{n}_2$-Werte mindestens fünfmal größer sind als im eigentlichen Verdunstungsgebiet ($P/p_2^{(0)} \simeq 1{\cdot}1$). Die korrekte Auswertung führt jedoch nur zu wenig geänderten Werten gegenüber dem Verfahren von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze.

Der kontinuierliche Übergang zwischen Verdunstungsgebiet und Siedegebiet wird durch bisher unveröffentlichte Versuche von Herrn Dr. W. Haucke bestätigt; ein Beispiel hiervon zeigt Abb. 3. Aus dem Verhältnis der Kurvenneigungen ergibt sich ein Parameterquotient $A/B = 0{\cdot}005$. Bei diesem Versuch war die Ansatzkapillare des Verdampfungsgefäßes verhältnismäßig kurz und weit. Bei anderen Versuchen wurden noch günstigere Verhältnisse verwirklicht. Auch unter den Bedingungen des Versuchs in Abb. 3 ist eine sichere Extrapolation des Sättigungsdruckes ohne Schwierigkeit möglich, da ein langes Stück des Siedeastes durch die Messungen erfaßt und die Ofentemperatur $T_0$ gut konstant gehalten wurde.

Für den großen Neigungsunterschied der beiden Kurvenäste in Abb. 3 ist in erster Linie maßgebend, daß der Parameter $A$, der den Diffusionsvorgang bestimmt, verhältnismäßig klein ist.

Derart günstige Bedingungen sind nicht immer zu verwirklichen, da die Herstellung von Verdampfungsgefäßen mit längeren Kapillaren als Austrittsöffnung zunächst auf Glas oder Quarz als Gefäßmaterial beschränkt ist. Für Versuche bei Temperaturen von 1500° bis 2500°C, wie sie bei den Versuchen von O. Ruff und Mitarbeitern überwiegend vorliegen, ist man auf Tiegel mit durchbohrtem Deckel aus keramischem Material (z. B. $Al_2O_3$, $ZrO_2$) oder hochschmelzenden Metallen (z. B. Tantal) angewiesen. Unter diesen Umständen ist der Diffusionsquerschnitt kaum kleiner als 0·01 cm² und der Diffusionsweg kaum länger als 0·2 cm.

Eine zahlenmäßige Berechnung der Parameter $A$ und $B$ für verschiedenartige Versuchsbedingungen ist in Tabelle 1 durchgeführt worden.

Im einzelnen ist zu beachten, daß die Diffusionskonstante $D_{12}$ umgekehrt proportional dem Gesamtdruck $P$ zu setzen ist; der Parameter $A$, der das Produkt $D_{12} \cdot P$ enthält, ist somit unabhängig von $P$. Zahlenmäßig wurden passende Mittelwerte eingesetzt, da die Unterschiede von Stoff zu Stoff größenordnungsmäßig nicht ins Gewicht fallen. — Die Verdampfungswärme $\lambda$ wurde mit Hilfe der Troutonschen Regel berechnet, wobei der Siedepunkt für 1 Atm. etwas oberhalb der Meßtemperatur angenommen wurde. — Für die Wärmeübergangszahl im Temperaturgebiet zwischen 300° und 1000°C ist der Strahlungsaustausch zwischen Ofen und Verdampfungsgefäß maßgebend. Als wirksame Fläche wurde 1 cm² eingesetzt, und ferner wurde mit schwarzer Strahlung gerechnet. Bei 2000°C ist nicht mehr der Wärmeübergang zwischen Ofen und Verdampfungsgefäß allein bestimmend, sondern teilweise auch die Wärmeleitung des Tiegelmaterials und der Substanz und teilweise auch die Wärmestrahlung zwischen Tiegel-

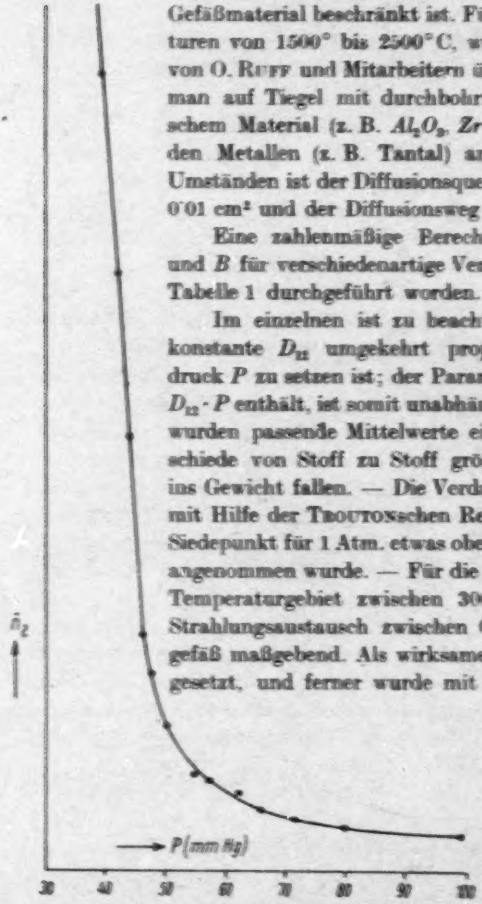



Abb. 3. Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstant gehaltener Ofentemperatur als Funktion des Ofenfüllgasdruckes $P$ für Quecksilber in $CO_2$ nach W. Haucke (unveröffentlicht).

Tabelle 1. Parameterwerte $A$ und $B$ sowie Quotienten $A/B$ für verschiedene Versuchsbedingungen.

| Temperatur | | Dimensionen des Diffusionsweges | | Diffusionskonstante $D_{12}$ für $P=1$ Atm. | Wärmeübergangszahl für schwarze Strahlung $K$ | Verdampfungswärme $\lambda$ | $A$ | $B$ | $A/B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $q$ | $l$ | | $\frac{\text{cal}}{\text{sec}\cdot\text{grad}}$ | | | | |
| °C | °K | cm² | cm | cm²/sec | | cal/Mol | Mol/sec | Mol/sec | |
| 300 | 573 | 0·001 | 2 | 0·3 | 0·001 | 17000 | $3{\cdot}2\cdot10^{-8}$ | $2{\cdot}3\cdot10^{-5}$ | 0·0014 |
| 300 | 573 | 0·01 | 2 | 0·3 | 0·001 | 17000 | $3{\cdot}2\cdot10^{-7}$ | $2{\cdot}3\cdot10^{-5}$ | 0·014 |
| 1000 | 1273 | 0·01 | 2 | 1·0 | 0·01 | 38000 | $4{\cdot}8\cdot10^{-7}$ | $2{\cdot}3\cdot10^{-5}$ | 0·002 |
| 1000 | 1273 | 0·01 | 0·2 | 1·0 | 0·01 | 38000 | $4{\cdot}8\cdot10^{-7}$ | $2{\cdot}3\cdot10^{-5}$ | 0·021 |
| 2000 | 2273 | 0·01 | 2 | 2·4 | 0·02 | 67000 | $6{\cdot}4\cdot10^{-7}$ | $4{\cdot}5\cdot10^{-5}$ | 0·0014 |
| 2000 | 2273 | 0·01 | 0·2 | 2·4 | 0·02 | 67000 | $6{\cdot}4\cdot10^{-7}$ | $4{\cdot}5\cdot10^{-5}$ | 0·014 |

deckel und der Oberfläche der verdampfenden Substanz. Hier hängt die Wärmeübergangszahl $K$ ganz wesentlich von der Einzelkonstruktion ab. In Tabelle 1 wurde der Zahlenwert $K = 0{\cdot}02$ cal $\cdot$ sec$^{-1}\cdot$ grad$^{-1}$ eingesetzt, der bei zweckmäßiger Gestaltung technisch erreichbar erscheint.

Entsprechend den Kurven in Abb. 2 sind Versuchsbedingungen mit Parameterwerten $A/B = 0{\cdot}005$ als gut zu bezeichnen. Bei höheren Parameterwerten dürfte es lohnend sein, die Versuchsbedingungen abzuändern. Folgende bereits von O. Ruff angegebene Möglichkeiten kommen für eine Verringerung des Parameterquotienten $A/B$ in Betracht.

1. Der Parameter $B$ für den Wärmeübergang kann durch Vergrößerung der wirksamen Fläche für den Strahlungsaustausch usw. erhöht werden. Wenn das Strahlungsreflexionsvermögen in dem in Frage kommenden Wellenlängenbereich der Temperaturstrahlung hoch ist, könnte die Wärmeübergangszahl durch Schwärzung des Versuchsgefäßes vergrößert werden. Wegen des raschen Anstiegs des Wärmeübergangs durch Strahlung sind im übrigen hohe Temperaturgebiete besonders günstig.

2. Der Parameter $A$ kann durch Verlängerung des Diffusionsweges $l$ und Verringerung des Diffusionsquerschnittes $q$ verkleinert werden. Beide Möglichkeiten werden durch konstruktive und materialtechnische Gründe beschränkt. Außerdem bringt die Herabsetzung des Diffusionsquerschnitts unterhalb eines gewissen Gebietes keinen weiteren Vorteil und kann sogar im Extremfall zu einer Verschlechterung

führen. Wenn nämlich der Kapillardurchmesser klein gegen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ist, dann spielen in der Kapillare die Zusammenstöße der Moleküle untereinander keine Rolle mehr, und die Erscheinung der Diffusion geht in die Erscheinung der Effusion im Sinne von M. KNUDSEN[5]) über. In diesem Falle wird die Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck $P$ des Ofenfüllgases, und eine Dampfdruckbestimmung im Sinne der vorangehenden Ausführungen wird unmöglich. Im Gebiet der KNUDSENschen Molekularströmung kann statt dessen der Sättigungsdruck aus dem Absolutwert der Verdampfungsgeschwindigkeit und aus den Kapillardimensionen berechnet werden.

Bereits vor Erreichung des KNUDSEN-Gebietes tritt ein anderer Effekt auf, der gleichfalls eine Verringerung der Knickschärfe der in Abb. 4 mitgeteilten Kurven bedingt. In Abschnitt 2 wurde auf die Bedeutung der Gasströmung neben der eigentlichen Diffusion hingewiesen. Dieser Strömung entspricht ein Druckgefälle, so daß die Annahme: $c_1 + c_2$ unabhängig von $x$ nicht streng zutrifft. Man kann ausrechnen, daß das relative Druckgefälle in der Kapillare von der Größenordnung des Quadrates des Verhältnisses von freier Weglänge zu Kapillardurchmesser ist. Eine Durchrechnung im einzelnen kann hier angesichts des geringen Interesses für den Experimentator unterbleiben. Es sei nur mitgeteilt, daß hierdurch die Kurven im Siedegebiet der Abb. 3 weniger steil werden, während sich die Kurven im Verdunstungsgebiet nur wenig ändern.

Es erscheint daher sinngemäß, den Kapillardurchmesser nicht wesentlich kleiner als den zehnfachen Betrag der mittleren freien Weglänge zu machen. Für Überschlagsrechnungen kann die mittlere freie Weglänge zu $1 \cdot 10^{-5}$ cm bei 300° K und $P = 1$ Atm. angesetzt werden. Im übrigen ist die mittlere freie Weglänge im wesentlichen umgekehrt proportional der Gasdichte. Für gegebene Kapillardurchmesser ergaben sich hiermit folgende unteren Druckgrenzen:

| Kapillardurchmesser (cm) | Eine mittlere freie Weglänge von $^1/_{10}$ Kapillardurchmesser wird erreicht bei einem Druck (Atm.) von | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·01 | 0·01 | bei 300° K | 0·04 | bei 1200° K | 0·1 | bei 3000° K |
| 0·03 | 0·003 | | 0·012 | | 0·03 | |
| 0·1 | 0·001 | | 0·004 | | 0·01 | |

[5]) M. KNUDSEN, Ann. Physik [4] **28** (1909) 75; A. C. EGERTON, Proc. Roy. Soc. London A **103** (1923) 469.

Die Verwendung extrem dünner Kapillaren wird also mit einer Verringerung des Meßbereiches bei kleinen Drucken erkauft.

Die Genauigkeit der Methode wird außerdem durch die bisher eingeführte Voraussetzung praktisch vollständiger Gleichgewichtseinstellung im Inneren des Verdampfungsgefäßes bestimmt, da andernfalls der Anstieg des Siedeastes wesentlich weniger steil erfolgt als hier berechnet wurde. Maßgebend für die Güte der Gleichgewichtseinstellung ist die „spezifische Belastung" $\dot{n}_2/Q$ der Oberfläche $Q$ der verdampfenden Substanz. Um diese Belastung klein zu halten, ergibt sich gleichfalls die oben bereits aus anderen Gründen aufgestellte Forderung nach einem kleinen $A$-Wert (möglichst engen und langen Kapillaren des Verdampfungsgefäßes). Aus Abb. 2 ist abzulesen, daß die Asymptote im Siedegebiet erreicht ist, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit mindestens fünfmal größer als im Verdunstungsgebiet für $P/p_2^{(0)} = 1{\cdot}1$ ist. Hierfür ist aber Gleichung (10) mit $p_2^{(0)} \approx p_2^{(i)}$ gültig, also $\dot{n}_2 = 2{\cdot}3 \cdot A$; somit ergibt sich größenordnungsmäßig für die Verdampfungsgeschwindigkeit pro Oberflächeneinheit im unteren Teil der Asymptote des Siedegebietes unter Einführung von $A$ nach Gleichung (12):

$$\frac{\dot{n}_2\,(\text{Asymptote des Siedegebietes})}{Q} = 5 \cdot \frac{2{\cdot}3\,A}{Q} = 11{\cdot}5 \cdot \frac{q}{Q} \cdot \frac{D_{12}\,(P = 1\ \text{Atm.})}{l \cdot RT}. \quad (22)$$

Aus Gleichung (22) ist zu entnehmen, daß die spezifische Belastung im wesentlichen durch die Dimensionen des Verdampfungsgefäßes bestimmt ist, jedoch nur unwesentlich von der Temperatur abhängt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Verdampfungsvorgangs, die für die Gleichgewichtseinstellung maßgebend sind, sinken aber bei Verminderung der Temperatur mindestens im gleichen Maße wie der Dampfdruck (und bei wesentlich gehemmten Vorgängen sogar noch steiler, da die Aktivierungsenergie des Verdampfungsvorgangs mindestens gleich der Verdampfungswärme ist). Somit wird bei tieferen Temperaturen bzw. kleinen Gleichgewichtsdrucken die Voraussetzung praktisch vollständiger Gleichgewichtseinstellung im Inneren des Verdampfungsgefäßes fragwürdig.

Es erscheint wichtig, auf diese Besonderheit der Methode hinzuweisen, da z. B. bei der Mitführungsmethode die spezifische Belastung bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit proportional dem Sättigungsdruck der verdampfenden Substanz ist, also ungefähr in gleicher Weise wie der Geschwindigkeitskoeffizient des Verdampfungsvorgangs mit verminderter Temperatur sinkt. Vergleichende Abschätzungen haben ergeben, daß die spezifische Belastung bei der Methode



276

von O. Ruff wohl stets größer als der Mindestwert der spezifischen Belastung bei der Mitführungsmethode ist, der dadurch bestimmt wird, daß der Anteil an diffundierender Substanzmenge klein gegen die durch Strömung des Trägergases mitgeführte Substanzmenge sein muß[6]). Bei der Bestimmung von Sättigungsdrucken fester Stoffe nach der Methode von O. Ruff ist somit die Frage der hinreichenden Gleichgewichtseinstellung besonders sorgfältig zu prüfen; hierauf haben W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze (loc. cit.) gelegentlich von Versuchen mit Aluminiumchlorid ausdrücklich hingewiesen.

### 5. Die Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstantem Druck des Ofenfüllgases und ansteigender Ofentemperatur.

Anschließend ist eine Gleichung abzuleiten, die den Funktionszusammenhang zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ und Ofentemperatur $T_0$ darstellt. Hierbei ist der Ofenfülldruck = Gesamtdruck $P$ vorgegeben; die zugeordnete gleichgewichtsmäßige Siedetemperatur sei mit $T_s$ bezeichnet. Wir stellen zunächst die Ofentemperatur $T_0$ durch folgende Differenzgrößen dar:

$$T_0 = T_s + (T_0 - T_i) - (T_s - T_i) \tag{23}$$

und setzen die einzelnen Differenzen zur Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ in Beziehung. Die Differenz $(T_0 - T_i)$ ist bereits in Abschnitt 3, Gleichung (13), berechnet. Zur Festlegung der Differenz $(T_s - T_i)$ kann bei genügender Kleinheit des Intervalls auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung näherungsweise geschrieben werden:

$$P - p_2^{(i)} = P \cdot \frac{\lambda}{R T_i^2} \cdot (T_s - T_i). \tag{24}$$

Die linke Seite ist durch Gleichung (15) gegeben. Auflösung nach $(T_s - T_i)$ ergibt:

$$T_s - T_i = \frac{R T_i^2}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right). \tag{25}$$

Einsetzen von (13) und (25) in (23) und Division durch $T_s$ ergibt unter Benutzung von (20):

$$\frac{T_0}{T_s} = 1 + \frac{\dot{n}_2 \cdot \lambda}{K \cdot T_s} - \frac{R T_s}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right) = 1 + \frac{R T_s}{\lambda} \cdot \left[\frac{\dot{n}_2}{B} - \exp\left(-\frac{\dot{n}_2}{A}\right)\right]. \tag{26}$$

Für die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ von der Ofentemperatur $T_0$ gilt daher eine weitgehend analoge Funktionsform wie für die Abhängigkeit von Druck $P$ bei konstanter Ofentemperatur $T_0$. An Stelle der Abb. 2 ergibt sich Abb. 4, die bei geeigneter Maßstabwahl das genaue Spiegelbild zu Abb. 2 ist. Die Spiegel-

[6]) C. Wagner und V. Stein, Z. physik. Chem. 192 (1943), im Druck.

bildsymmetrie ist dadurch bedingt, daß bei konstantem Druck $P$ die Verdampfungsgeschwindigkeit mit wachsender Ofentemperatur $T_0$ steigt, während bei konstanter Ofentemperatur $T_0$ die Verdampfungsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck $P$ fällt. Alle Einzelsätze aus Abschnitt 4 einschließlich der Erläuterungen zu Tabelle 1 über die Quotienten $A/B$ sind somit hier sinngemäß zu wiederholen.

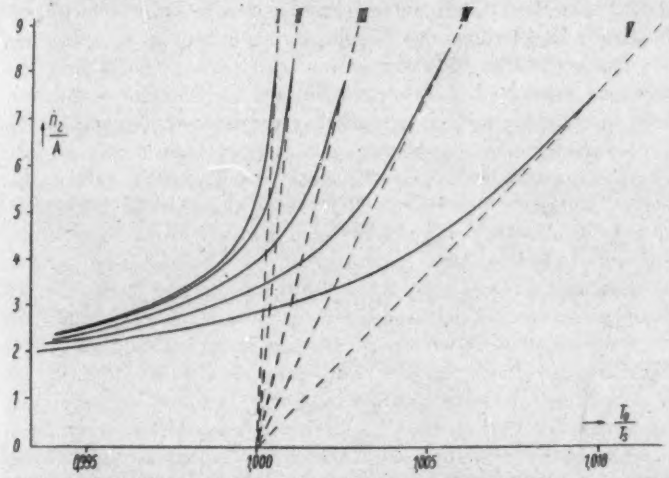



Abb. 4. Verdampfungsgeschwindigkeit $\dot{n}_2$ bei konstantem Ofenfüllgasdruck $P$ als Funktion des Verhältnisses $T_0/T_s$ (= Ofentemperatur : Siedetemperatur für den Druck $P$) mit $A/B$ als Parameter berechnet nach Gleichung (24).

Kurve I: $A/B = 0{\cdot}001$ Kurve III: $A/B = 0{\cdot}005$ Kurve V: $A/B = 0{\cdot}02$
Kurve II: $A/B = 0{\cdot}002$ Kurve IV: $A/B = 0{\cdot}01$

Es wurde $RT_s/\lambda = 15$ nach der Troutonschen Regel und unter Annahme eines Druckes $P$ von etwa 0·1 Atm. eingesetzt.

Bisher liegen noch keine Meßreihen mit stufenweiser Erhöhung der Ofentemperatur und jeweiliger Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit vor. Vielmehr haben O. Ruff und Mitarbeiter die Gewichtsänderungen der Substanz bei gleichförmiger Steigerung der Ofentemperatur beobachtet. Die Auftragung der Substanzgewichtsabnahme pro Zeiteinheit gegen die Ofentemperatur ist im wesentlichen mit einer Auftragung gegen die Versuchszeit gleichwertig, da die Ofentemperatur linear mit der Zeit gesteigert wird. Die beobachteten Kurven, z. B. für Verdampfung von Silber nach W. Fischer (loc. cit.,

Abb. 2), entsprechen durchaus der hier in Abb. 4 gegebenen Darstellung. Vielfach ist allerdings wahrscheinlich der zu beobachtende Steilanstieg der Verdampfungsgeschwindigkeitskurve nach Überschreitung des Siedepunktes weniger steil als in Abb. 4 gezeichnet. Hierfür ist in erster Linie maßgebend, daß die Herstellung von Verdampfungsgefäßen mit kleinem Diffusionsquerschnitt und großem Diffusionsweg für die von O. Ruff und Mitarbeitern untersuchten Systeme technisch schwierig ist. Besonders ist Porosität des Tiegelmaterials unbedingt zu vermeiden.

Die eigentliche Siedetemperatur wird nach O. Ruff und Mitarbeitern sowie nach J. Fischer nicht aus der Ofentemperatur, sondern unmittelbar aus der gleichzeitig gemessenen Temperatur des Verdampfungsgefäßes gewonnen. Als Siedetemperatur gilt also die Tiegeltemperatur bei Beginn des stark beschleunigten Anstiegs der Verdampfungsgeschwindigkeit. Bei weiter ansteigender Ofentemperatur sollte eigentlich ein gewisses Gebiet gleichbleibender Temperatur des Verdampfungsgefäßes (= Haltepunkt) beobachtet werden. Tatsächlich wird nur ein verzögerter Temperaturanstieg beobachtet, da die Temperatur auf der Außenseite des Verdampfungsgefäßes über die Temperatur im Innern steigt. Die hier auftretenden Temperaturunsicherheiten fallen bei der isotherm arbeitenden Methode von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze weg. Letzteres Verfahren verdient daher den Vorzug, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit durch hinreichende Vergrößerung des Diffusionswiderstandes so klein gehalten werden kann, daß innerhalb der zur Einstellung stationärer Temperaturverhältnisse erforderlichen Zeiträume ein nicht zu großer Substanzverlust eintritt. Unter Umständen können hier in Zukunft Verbesserungen erzielt werden. Z. B. könnte das Verdampfungsgefäß mit Substanz erst nach dem Anheizen des Ofens in die heiße Temperaturzone eingesenkt werden. Ferner könnte versucht werden, Tiegeldeckel mit aufgesetzter Kapillare aus keramischem Material herzustellen und diese möglichst gut in die obere Tiegelöffnung einzuschleifen.

Das Verhältnis der Steigungen der beiden Kurvenäste bei Auftragung der Beobachtungswerte gemäß Abb. 2 und 4 ist hingegen ausschließlich durch den Parameterquotienten $A/B$ bestimmt; in dieser Beziehung besitzt das isotherme Verfahren von W. Fischer, O. Rahlfs und B. Benze keinen Vorzug gegenüber den isobaren Verfahren von O. Ruff.

Darmstadt, Technische Hochschule, Eduard-Zintl-Institut
für Anorganische und Physikalische Chemie.

# Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. IV.

## Über den Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Koagulationserscheinungen bei *AgCl*-Fällungen.

Von

**Božo Težak.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 42.)

Bei stufenweiser Verminderung der Konzentration an *Cl*- und *Ag*-Ionen in der Reaktionslösung wurde ein charakteristisches Fällungsmaximum des *AgCl* im Gebiete kleiner Übersättigungen (~10 mal größer als Konzentrationen des Löslichkeitsproduktes) festgestellt. Auf Grund der Bedingungen, bei welchen dieses Maximum auftritt, sowie nach der Form der Niederschlagsteilchen wurde dieses Maximum als Kristallisationsmaximum (*KrM*) und das entsprechende Konzentrationsgebiet als $C_{KrM}$ bezeichnet. Die Erscheinung dieses *KrM* wurde mit der geordneten Ionenverteilung der Übergangsschicht an der Phasengrenze in Zusammenhang gebracht.

Um eine allgemeine Darstellung der Fällungsvorgänge zu ermöglichen, wurden die Begriffe von Fällungsübersättigungsgrad $C_{X/P} = C_X/C_P$ und Kristallisationsübersättigungsgrad $C_{KrM/Kr} = C_{KrM}/C_{Kr}$ eingeführt, wo $C_X$ und $C_{KrM}$ die Konzentrationen der Fällungssubstanz vor der Ausscheidung der festen Phase ergeben, während $C_P$ und $C_{Kr}$ die Konzentrationen der Fällungssubstanz nach der Fällung bzw. Kristallisation bedeuten. Dabei wurde der strukturelle Zusammenhang zwischen den Kristallisations- (primärer und sekundärer Ordnung) und Koagulationserscheinungen (sekundärer Aggregation) bei der Niederschlagsbildung durch das Verhältnis des Fällungsübersättigungsgrades zum Kristallisationsübersättigungsgrad als Agglomerationsgrad, $Agg = \frac{C_{X/P}}{C_{KrM/Kr}}$, bzw. den reziproken Wert als Orientierungsgrad, $Org = \frac{C_{KrM/Kr}}{C_{X/P}}$, angegeben.

Zwischen den größten und kleinsten Konzentrationen der Reaktionskomponenten, bei welchen noch die Ausscheidung der festen Phase möglich ist, muß man alle Übergänge von überwiegenden Koagulationsvorgängen bis zu idealen Kristallisationsvorgängen erwarten. Dabei ist die Kristallisation um so wahrscheinlicher, je mehr sich das Ionenprodukt der Reaktionsteilnehmer dem Löslichkeitsprodukt nähert. Nach unseren bisherigen Ergebnissen an *AgCl*-Fällungen mit verschiedenen Konzentrationen des *Cl*-Ions[1]) muß man das Konzentrationsmaximum sowie alle Übergangsmaxima bis zu 0·0001 norm. $Cl^-$ als typische Koagulationserscheinungen auffassen.

[1]) B. Težak, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 257; **191** (1942) 270.

Es bleibt uns also noch zu erforschen, ob auch im ganzen übrigen Konzentrationsbereich bis zu den Konzentrationen des Löslichkeitsproduktes die Koagulation gegenüber der Kristallisation überwiegt oder ob — bei stufenweiser Vergrößerung der Dicke der geordneten Übergangsschicht an der Phasengrenze und bei immer kleineren Zahlen der gebildeten Fällungskeime unter systematischer Verdünnung — ein Bereich hervortritt, wo die Kristallisationsgeschwindigkeit annähernd allein für die Niederschlagsbildung bestimmend ist. In dieser Richtung wurden die *AgCl*-Fällungen in dem Bereich zwischen 0·0001 bis 0·000005 norm. der Reaktionskomponenten auf die gleiche Weise wie vorher eingehend untersucht.

## Experimentelles.

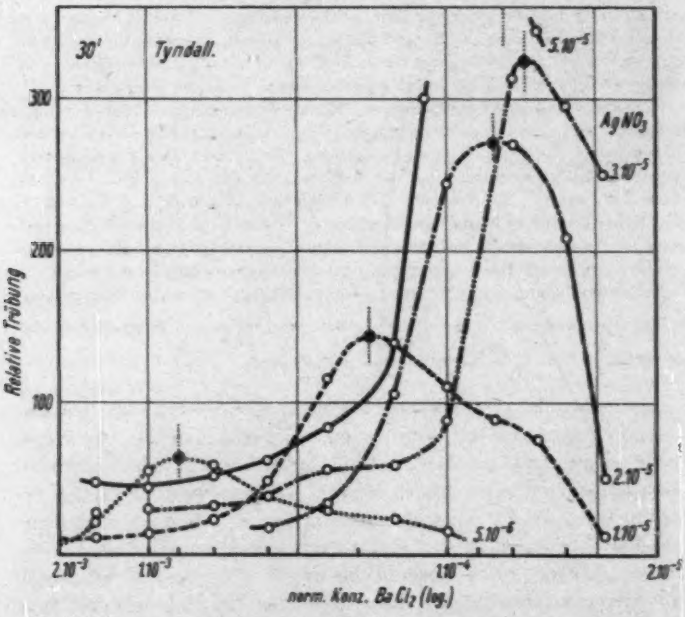



Abb. 1. Tyndallogramme nach 30 Minuten der Systeme $AgNO_3$—$BaCl_2$ in wässeriger Lösung; $AgNO_3$-Konzentration in Reaktionslösung: $5 \cdot 10^{-6}$ (·····), $1 \cdot 10^{-5}$ (– – – –), $2 \cdot 10^{-5}$ (– · – · –), $3 \cdot 10^{-5}$ (– · · – · · –) und $5 \cdot 10^{-5}$ (———) norm. Mit schwarzen Punkten sind die Fällungsmaxima bezeichnet.

Die beste Übersicht über die herrschenden Verhältnisse geben uns die Tyndallogramme nach 30 Minuten (Abb. 1). Alle Fällungen wurden in derselben Weise ausgeführt; die Konzentration der $AgNO_3$-Komponente des Systems $BaCl_2$—$AgNO_3$ wurde von $5 \cdot 10^{-5}$ auf $3 \cdot 10^{-5}$ und weiter auf $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ norm. herabgesetzt. Es wurden jeweils 5 cm³ der Reaktionslösungen unmittelbar

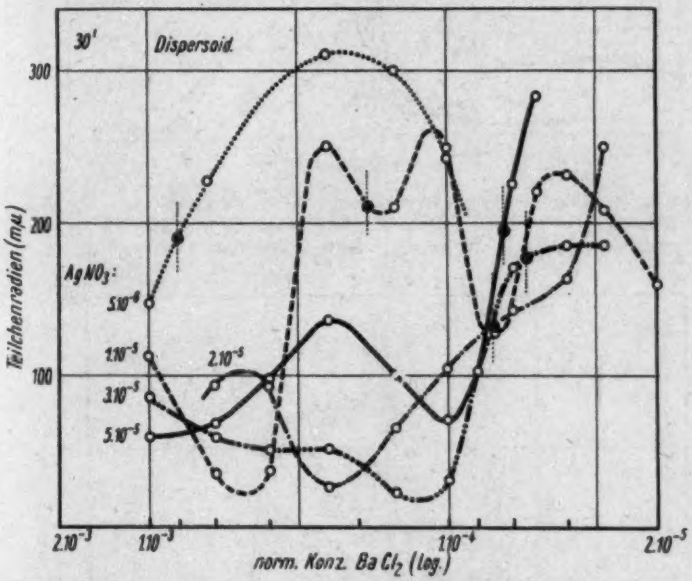



Abb. 2. Dispersoidogramme nach 30 Minuten der Systeme $AgNO_3$—$BaCl_2$ in wässeriger Lösung; $AgNO_3$-Konzentration in Reaktionslösung: $5 \cdot 10^{-6}$ (· · · · · ·), $1 \cdot 10^{-5}$ (– – – – –), $2 \cdot 10^{-5}$ (– · – · –), $3 \cdot 10^{-5}$ (– · · – · · –) und $5 \cdot 10^{-5}$ (———) norm. Mit schwarzen Punkten sind die Fällungsmaxima bezeichnet.

in den Eprouvetten von 14 mm innerem Durchmesser zusammengemischt und unter Benutzung des grünen *L*-Lichtfilters tyndallometrisch beobachtet. Die Versuchstemperatur war 20°. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf das Gesamtvolumen der Reaktionsmischung. In Abb. 2 sind die entsprechenden Dispersoidogramme dargestellt, die aus den Dispersionsquotienten ($DQ_T$-Verfahren) nach 30 Minuten abgeleitet werden. Daraus ist ersichtlich, daß die Fällungs-

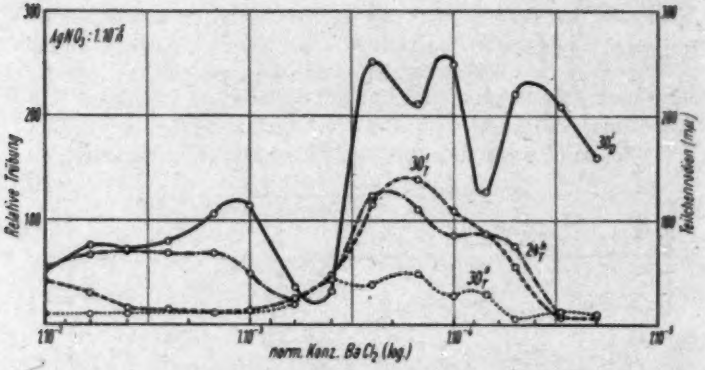



Abb. 3. Tyndallogramme nach 30 Sekunden (·····), 30 Minuten (– – – –) und 24 Stunden (–·–·–) und Dispersoidogramm nach 30 Minuten (———) des Systems $AgNO_3$ ($1 \cdot 10^{-5}$ norm.)—$BaCl_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ norm.).

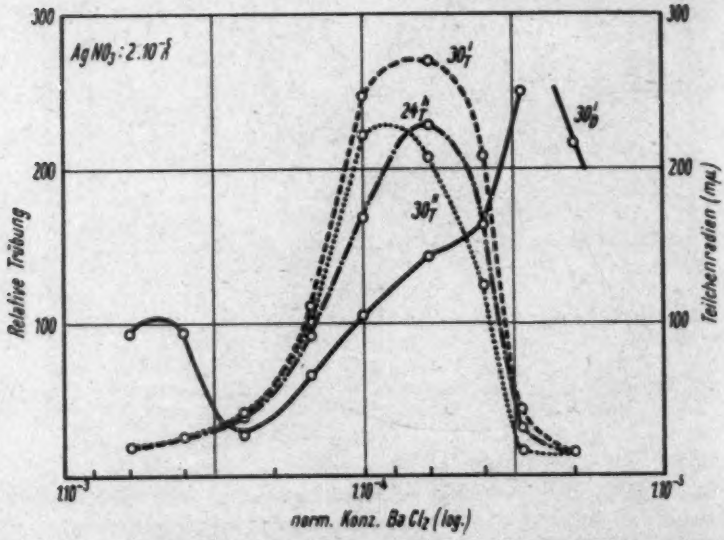



Abb. 4. Tyndallogramme nach 30 Sekunden (·····), 30 Minuten (– – – –) und 24 Stunden (–·–·–) und Dispersoidogramm nach 30 Minuten (———) des Systems $AgNO_3$ ($2 \cdot 10^{-5}$ norm.)—$BaCl_2$ ($6 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ norm.).

kurven aus zwei Ästen bestehen. Im Gebiet des linken Astes bei hohen $Cl'$-Konzentrationen findet sich eine größere Zahl der Niederschlagsteilchen infolge schnell verlaufenden Fällungsvorgängen, während im Gebiet des anderen Kurvenastes bei kleinen $Cl'$-Konzentrationen größere Teilchen eines langsamen Kristallisationsvorgangs entstehen. Das tritt besonders bei der Zusammenstellung der Fällungs-

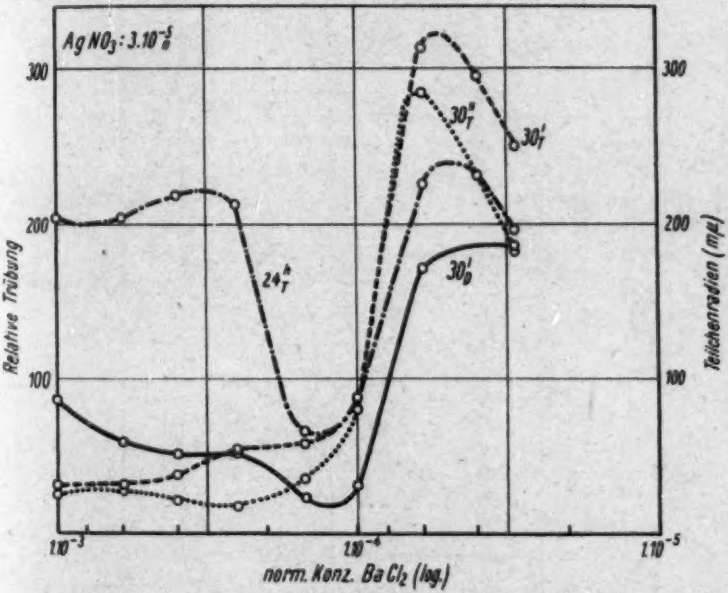



Abb. 5. Tyndallogramme nach 30 Sekunden (· · · · ·), 30 Minuten (– – – –) und 24 Stunden (– · – · –) und Dispersoidogramm nach 30 Minuten (———) des Systems $AgNO_3$ ($3 \cdot 10^{-5}$ norm.)—$BaCl_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ norm.).

kurven nach 30 Sekunden und 30 Minuten hervor. In Abb. 3, 4 und 5 sind gleichzeitig Tyndallogramme (nach 30 Sekunden, 30 Minuten und 24 Stunden) und Dispersoidogramme (nach 30 Minuten) eingezeichnet. Da ein Maß für die Vollständigkeit der Fällung hauptsächlich die Trübungsgröße ist, sind die Fällungsmaxima mit Tyndallogrammen charakterisiert.

Nach dem zeitlichen Gang der Fällungskurven in Abb. 3, 4 und 5 muß man auch annehmen, daß die Geschwindigkeit des Teilchen-

wachstums auf der linken Seite des Fällungsmaximums besonders groß ist, indem nach 30 Sekunden bereits annähernd die ganze Fällungsmasse ausgeschieden worden ist.

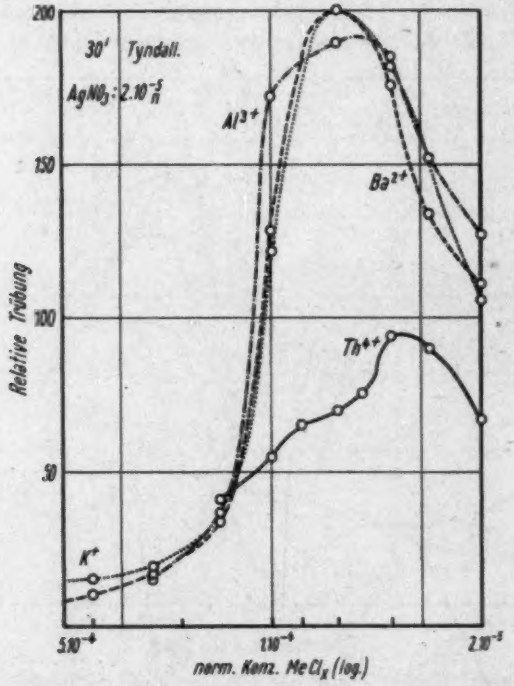



Abb. 6. Tyndallogramme nach 30 Minuten der Systeme $AgNO_3$ ($2 \cdot 10^{-5}$ norm.)—*K*- (·····), *Ba*- (– – – –), *Al*- (–·–·–) und *Th*- (———) Chloride ($5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ norm.).

Die Teilchen im Bereich der Fällungsmaxima zeigen in Tyndallometerbeleuchtung das eigenartige Funkeln der kleinen Kristalle mit CHRISTIANSENschen Brechungsfarben. Bei Gegenüberstellung der Ionenprodukte der Fällungsmaxima unserer Systeme zeigt sich ein ausgesprochener Minimalwert bei einer $AgNO_3$-Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ (Tabelle 1).

Tabelle 1.

| $AgNO_3$-Konzentration norm. | $BaCl_2$-Konzentration norm. | Ionenprodukt des Fällungsmaximums (*KrM*) |
|---|---|---|
| $5 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ bis $6{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 30 \cdot 10^{-10}$ |
| $3 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ bis $5{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 18 \cdot 10^{-10}$ |
| $2 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ bis $6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 12 \cdot 10^{-10}$ |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ | $\sim 20 \cdot 10^{-10}$ |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ bis $7{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ | $\sim 40 \cdot 10^{-10}$ |

Abb. 6 gibt uns die Ausbildung der Fällungsmaxima bei $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ $AgNO_3$ auch für andere Gegenionen verschiedener Wertigkeit. Hierbei wurden jeweils 2·0 cm³ 0·0002 norm. $AgNO_3$-Lösung zu 18 cm³ von *K*-, *Ba*-, *Al*- bzw. *Th*-Chloridlösungen zugegeben. Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, haben wir außer bei *Th*-Ionen übereinstimmende Trübungswerte unabhängig von der Wertigkeit der Kationen. Aus diesen Ergebnissen müssen wir also die Folgerung ziehen, daß in diesem Konzentrationsgebiet mit *Cl*-Konzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ die Kristallisationsprozesse überwiegen. Aus diesem Grunde werden wir dieses Maximum als Kristallisationsmaximum (*KrM*) bezeichnen.

## Diskussion.

Die Bildungsbedingungen der Niederschläge beim Kristallisationsmaximum sind ohne weiteres durch die experimentellen Daten festgelegt. Es seien hier noch einmal die grundlegenden experimentellen Merkmale für die Erscheinung erwähnt. 1. Bei systematischer Verdünnung der $AgNO_3$-Komponente ist die *Cl*-Ionenkonzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ ganz besonders bevorzugt (Tabelle 1). 2. Auf die Maximumentwicklung sind nur die Ionenkonzentrationen der Hauptkomponenten maßgebend, während der Wertigkeitseinfluß der Gegenionen (Koagulationswirkung) ganz unterdrückt ist (Abb. 6). 3. Beiderseits des Kristallisationsmaximums gibt es zwei Äste entsprechend den Konzentrationsbereichen der schnell und langsam wachsenden Niederschlagsteilchen; bei den Versuchsreihen mit $1 \cdot 10^{-5}$ norm. $AgNO_3$ erscheinen sogar im Dispersoidogramm nach 30 Minuten (Abb. 3) zwei ausgesprochene Maxima, von denen das eine die schnell entwickelte Trübung bei $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ und das zweite die langsame, bei $5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ norm. der *Cl*-Ionenkonzentration darstellt. 4. Bei Änderung der Konzentration der Reaktionskomponenten geht der charakteristische Wert des Ionenproduktes für das Kristallisationsmaximum durch einen

Minimalwert (Tabelle 1). 5. Die Teilchen beim Kristallisationsmaximum sind ihrer Form nach ausgesprochen kristallinisch, trotz ihrer relativ sehr großen Bildungsgeschwindigkeit (innerhalb 30 Sekunden nach der Zusammenmischung der Reaktionskomponenten ist die Fällung beinahe beendet).

Diese Befunde können in Anlehnung an frühere Ergebnisse und Erklärungen dieser Untersuchungsreihe eindeutig erklärt werden.

1. Die *Cl*-Ionenkonzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ ist auffallend; so sind wir schon *Cl*-Ionenkonzentrationen von $6 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-4}$ in unserem idealen Tyndallogramm und Dispersoidogramm [2]) begegnet. Diese Konzentrationswerte wurden als charakteristisch für das große, direkte Teilchenwachstum (Kristallisation), welches mit der Übergangsstufe der Fällungsionen aus dem Hydratationszustand in der kristalleigenen Gitterschicht gedeutet wurde, bezeichnet. Diesen Konzentrationsbereich können wir als ein weiteres Konzentrationsgebiet (*h*) in die Reihenfolge (*b*), (*d*), (*f*) ... der vorher besprochenen Übergangsgebiete (*a*)–(*b*), (*c*)–(*d*), (*e*)–(*f*) als (*g*)–(*h*) einreihen.

2. Die kleinen Einflüsse der Wertigkeit der Gegenionen auf das Kristallisationsmaximum haben ihre Ursache in der Stabilität der entstandenen Kristallisationszentren; denn die äußere Grenzfläche der an die Fällungsteilchen fest adhärierenden Übergangsschicht ist ausschließlich aus negativen *Cl*-Ionen ausgebaut.

3. Die Maximumentwicklung in unseren kritischen Bereichen zeigt sich als ein typisches Übergangsgebiet. Einerseits, bei kleinen Konzentrationen der Reaktionskomponenten (rechts vom *KrM*) bilden sich keine Niederschlagsteilchen, obwohl das Löslichkeitsprodukt etwa fünfmal überschritten ist. Diese Übersättigung ist wahrscheinlich durch die Unmöglichkeit der Bildung von Fällungszentren bedingt; denn für einen wirksamen Keim sind nicht nur die Ionen für die kleinen kompakten Teilchen, sondern auch die Bausteine für die relativ dicke ($\sim 30$ Å) hydratisierte Gitterschicht (unsere Übergangsschicht der geordneten Ionen an der Phasengrenze) erforderlich. Andererseits entsteht bei größeren Konzentrationen eine Verarmung an Fällungsionen durch die Bildung von einer relativ größeren Zahl der Niederschlagszentren, während für die schnelle Aggregationsvergrößerung die negative

[2]) B. Težak, Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 269.

Ladung an der Grenzfläche der Übergangsschicht hinderlich wirkt. Zwischen diesen Konzentrationsbereichen liegt unser Kristallisationsmaximum, welches nach dem Gesagten infolge der günstigsten Ionenanordnung in der Übergangsschicht sowie der günstigsten Zahl der sich bildenden Niederschlagszentren die optimalen Bedingungen für das Kristallisationswachstum darstellt. Unter diesen Bedingungen können wir die entstehenden Niederschlagsteilchen des Kristallisationsmaximums als vollausgebildete Kristalle betrachten, von denen die einzelnen Teilchen entweder unmittelbar aus einem Keim und regelmäßig anwachsen oder aus mehreren Kristallkeimen durch geordnete Verwachsung gebildet werden.

4. Der Minimalwert des Ionenprodukts ist bei unserem Kristallisationsmaximum aus den vorangehenden Erklärungen ohne weiteres verständlich; denn der Minimalwert des Ionenprodukts ist der notwendige Ausdruck der Bildungswahrscheinlichkeit der Kristallisationszentren in gerade derjenigen Zahl, welche die günstigsten Bedingungen für die Ordnungsbestrebungen der Fällungssubstanz (primäre oder sekundäre Kristallisation) sichert.

5. Aus dem oben Gesagten müssen wir die Erscheinung von ausgesprochenen Kristallteilchen erwarten, und die beobachtete Geschwindigkeit der Teilchenbildung ist mit der Ausbildung einer verhältnismäßig dicken ($\sim 30$ Å) Übergangsschicht der geordneten Gitterionen im hydratisierten Zustand an den Grenzen der ursprünglich entstandenen Kristallisationskeime erklärlich.

Es darf weiter aber nicht übersehen werden, daß die festgestellten Tatsachen sowie die gegebenen Erklärungen auch von einer tieferen allgemeinen Bedeutung sind. Sie bringen nämlich auf eigenartige Weise die ganz allgemeinen Strukturverhältnisse zwischen Primär- und Sekundärteilchen sowie zwischen unmittelbar entstehenden Kristallteilchen und Aggregat- bzw. Koagulatstrukturen in quantitativen Zusammenhang.

Das erste, was hier richtig aufgefaßt sein soll, ist die Unterscheidungsdefinition zwischen Fällung und Kristallisation. Die Fällung ist ein weiterer Begriff, der die Koagulations- sowie die Kristallisationsvorgänge in gleicher Weise umfaßt. Der Kristallisationsvorgang selbst ist nämlich nur ein Teilvorgang des Fällungsmechanismus, bei welchem die Ordnungswahrscheinlichkeit der primären und sekundären Bausteine besonders betont ist.

Für die Charakterisierung der Fällungs- und Kristallisationswahrscheinlichkeit können wir die entsprechenden Übersättigungsgrade benutzen. Der Fällungsübersättigungsgrad[3]) eines Systems, in dem sich die Fällungssubstanz in der Konzentration $C_X$ befindet, ist gleich dem Konzentrationsverhältnis:

$$C_{X/P} = \frac{C_X}{C_P}, \tag{1}$$

wobei $C_X$ und $C_P$ die Konzentrationen (Ionenkonzentrationsprodukte) der Fällungssubstanz in Lösung vor der Fällung bzw. nach der beendeten Fällung bedeutet. Analog hierzu ist der Ausdruck für den Kristallisationsübersättigungsgrad:

$$C_{KrM/Kr} = \frac{C_{KrM}}{C_{Kr}}, \tag{2}$$

wo die Indices *KrM* und *Kr* auf die entsprechenden Lösungskonzentrationen (Ionenkonzentrationsprodukte) der Fällungssubstanz im Bereich des Kristallisationsmaximums vor bzw. nach der Kristallisation hinweisen.

Im allgemeinen kann angenommen werden, daß bei allen Fällungen heteropolarer Stoffe nur der auf den Kristallisationsübersättigungsgrad entfallende Teil des Fällungsübersättigungsgrades einen streng geordneten, kristallinen Charakter der Fällung bestimmt. Auf diese Weise ist unser Kristallisationsübersättigungsgrad (Kristallisationswahrscheinlichkeit) ein wahres, experimentell bestimmbares Maß für die Kristallisationsfähigkeit eines Stoffes unter bestimmten Fällungsbedingungen. Weil aber die Kristallisationstendenz selbst eine primäre Fähigkeit der Materie ist und weil „die Vektorialität in der

[3]) Den Grad der Fällungsübersättigung (Kristallisationsübersättigung) können wir als entscheidendsten Koeffizienten des Fällungspotentials (Kristallisationspotentials) annehmen. Die allgemeine Formulierung ist mit

$$\mu_{X/P} = \mu_X - \mu_P \tag{I}$$

gegeben, wo $\mu_{X/P}$ das Fällungspotential und $\mu_X$ bzw. $\mu_P$ die chemischen Potentiale der Fällungssubstanz vor und nach der Fällung bedeuten. Durch reversible und isotherme Überführung von 1 Mol einer Substanz aus übersättigtem, homogenem Zustand zum heterogenen System bekommen wir

$$\mu_{X/P} = \mu_X - \mu_P = RT \ln \frac{C_X}{C_P}, \tag{II}$$

worin $C_X$ und $C_P$ die Konzentrationen der Fällungssubstanz in Lösung vor bzw. nach der Fällung bedeuten. In diesem Sinne sind unsere Fällungs- bzw. Kristallisationsübersättigungsgrade zugleich die Ausdrücke für die Fällungs- bzw. Kristallisationswahrscheinlichkeiten

$$\frac{C_X}{C_P} = e^{\mu_X - \mu_P/RT}. \tag{III}$$

Struktur des Atoms (Ions) selbst wurzelt“[4]), muß man den Ordnungsprozeß gerade bei beginnender Fällung immer als herrschenden Hauptvorgang auch bei der Keimbildung betrachten. Mit wachsendem Verhältnis zwischen Fällungs- und Kristallisationsgrad wird die Kristallisationsfähigkeit durch die Bildung von kleineren und kleinsten Teilchen mit zugleich größerer Zahl der Kristallisationszentren mehr und mehr erschöpft, während sich der weitere Fällungsvorgang durch die Aggregation bzw. Koagulation dieser winzigen Kristallteilchen entwickelt.

Der sekundäre Aggregationsgrad (Agglomerationsgrad) einer Fällung aus Konzentration $C_X$ der Fällungssubstanz ist somit annähernd durch das Verhältnis zwischen dem Grad der Fällungs- und Kristallisationsübersättigung gegeben:

$$Agg = \frac{C_{X/P}}{C_{Kr\,M/Kr}} = \frac{C_X/C_P}{C_{Kr\,M}/C_{Kr}} = \frac{C_X}{C_{Kr\,M}}, \tag{3}$$

während das Ordnungsbestreben als Orientierungsgrad durch den reziproken Wert des Agglomerationsgrades

$$Org = \frac{1}{Agg} = \frac{C_{Kr\,M/Kr}}{C_{X/P}} = \frac{C_{Kr\,M}/C_{Kr}}{C_X/C_P} = \frac{C_{Kr\,M}}{C_X} \tag{4}$$

ausgedrückt wird. Dabei bestimmt der Agglomerationsgrad annähernd die Zahl der durch Koagulation vereinigten primären Kristallteilchen in sekundären Fällungsstrukturen der Niederschlagsteilchen.

In dieser Richtung ist die Möglichkeit für die Berechnung der grundlegenden Strukturelemente bei schnell verlaufenden Fällungsvorgängen gegeben. Es ist zu hoffen, daß diese Verhältnisse für alle Untersuchungen auf dem Gebiete der Fällungsvorgänge ihren vollen Wert beibehalten werden und daß durch sie die v. Weimarnschen Begriffe der spezifischen Übersättigung[5]) und des „Niederschlagsformkoeffizienten“[6]) sowie die Haberschen Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeiten[7]) in ihrem qualitativen und quantitativen Sinne zum Teil vervollständigt bzw. ganz ersetzt werden können.

---

[4]) P. P. v. Weimarn, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes. Dresden und Leipzig 1925, S. 480. [5]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911, S. 40ff. [6]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. 2 (1908) 301; 3 (1908) 282. [7]) F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 1717.

Zagreb-Xaver (Kroatien), Physikalisch-Chemisches Institut NZ.

## Bücherschau.

**H. Harff, Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift.** Berlin: Verlag Chemie 1941. IV, 144 S. mit 20 ganzseitigen Abb. Geb. 4.80 RM.

Es ist von eigenem Reiz, die entscheidenden Entwicklungsphasen der Chemie, ihre Lösung aus der Bindung mit Medizin und Pharmazie zur Höhe einer eigenen Wissenschaft im Verlauf des 18. und der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts am Werden der chemischen Fachzeitschrift zu verfolgen. In dem ersten medizinischen Blatt, das zugleich die erste Fachzeitschrift zu sein beanspruchen darf, in den „Miscellanea curiosa medico-physica Academiae Naturae Curiosorum, sive Ephemerides medico-physicae Germanicae curiosae" des Jahres 1670 tritt uns die erste Zeitschrift entgegen, in der auch chemische Fragen, natürlich im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit auf medizinische Probleme, behandelt werden. Aber diese, ebenso wie eine größere Anzahl der in den nächsten Jahrzehnten erscheinenden Zeitschriften gab der noch nicht selbständigen Chemie nur dürftiges Gastrecht. Sie ist noch keine eigene Wissenschaft. Und das muß auch wider Willen G. E. Stahl erkennen, der aus der fachlichen und geistigen Souveränität seiner Persönlichkeit heraus 1797 die erste Chemiezeitschrift mit dem Titel „Observationum chymico-physico-medicarum curiosarum mensibus singulis bono cum Deo continuandarum" herausstellt. Sie erscheint in monatlicher Folge von Juli 1697 bis Mai 1698, grenzt durch ihre lateinische Fassung den Fachgelehrten gegen den Profanen ab und widmet jedes Heft einer bestimmten Materie aus dem Gebiet der Chemie. In der Sammlung von „Natur- und Medicin-, wie auch hierzu gehörigen Kunst- und Literatur-Geschichten ..." des Mitglieds der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinischen Reichs-Academia Naturae Curiosorum, Kanold, eines Schülers Stahls, aus den Jahren 1717 bis 1720, liegt eine weitere beachtliche Etappe auf dem Wege zur chemischen Fachzeitschrift vor. Sie ist richtungweisend und abgrenzend gegen die unwissenschaftliche Chemie: „... Die Adepti oder Goldmacher, so sich mit zu denen Chymici rechnen wollen, werden daraus abnehmen, in wie weit ihre Sachen wahr oder falsch seyen: indem nicht nur gantze Processe, sondern auch vernünftiger Männer Streitigkeiten ausführlich abgehandelt werden." Zu diesem Trieb der Wahrhaftigkeit in der Forschung tritt die gerade bei den deutschen Chemikern stark erkennbar werdende nationale Gesinnung hinzu: das Bewußtwerden der eigenen Leistung führt zur Ablehnung der fremden, insbesondere lateinischen Sprache. Als weiterer Schritt auf diesem Wege ist das „Deutsche Theatrum Chemicum" des Nichtchemikers Roth-Scholtz zu werten. Es hat aber eine ebenso kurze Lebensdauer (1728, 1730, 1732) wie die beachtliche Erscheinungsfolge Ludolfs (1743 bis 1749) „Die in der Medicin siegende Chymie", der es als vernichtend für die Forschung bezeichnet, wenn die erzielten Ergebnisse unbekannt, da ungedruckt bleiben. In den 1753 erscheinenden „Chymische Experimente einer Gesellschaft in dem Ertzgebürge" tritt uns erstmalig eine Gesellschaft als Herausgeberin chemischen Schrifttums entgegen — aber es scheint nur ein Heft erhalten geblieben zu sein. 1760 treffen wir auf die erste hervorragend ausgeführte farbige Spezialzeitschrift von Lehrmüller mit dem Titel „Mikroskopische Gemüths- und Augenergötzung". Aber all das und vieles andere, das Harff in knapper und angenehmer Form hierüber zu bieten weiß, sind doch noch, auf längere

Sicht gesehen, unzulängliche und nur von Teilerfolgen begleitete Versuche, Ausdruck des Suchens der Chemie nach ihrem Eigenwert, Mühen der Chemiker um die notwendige sachliche Tuchfühlung für die ausschließlich in Gemeinschaftsarbeit fruchtbar erwachsende chemische Forschung. Das Jahr 1778 wird Markstein: Lorenz v. Crell, Bergrat und Professor der Chemie, Medizin und Philosophie, beginnt in seinem 35. Lebensjahr mit der Herausgabe seiner ersten Zeitschrift: „Die Natur selbst scheint uns, nach den uns vor anderen Nationen auszeichnenden Eigenschaften, zu Chemisten eigentlich bestimmt zu haben", schreibt er in der Vorrede zum ersten Stück seines „Chemischen Journals für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen". Mehrfach ändert die Zeitschrift Verleger und Titel, parallele Zeitschriften zum Auffangen weiteren wertvollen Forschungsmaterials treten hinzu — aber Crell hält zäh die Linie, setzt sich allen Schwierigkeiten gegenüber durch und wird so durch den klaren Aufbau seiner Zeitschrift Vorbild für die französischen „Annales de Chimie". 26 Jahre seines Lebens ist er mit großem Erfolg für die Entwicklung der chemischen Fachpresse tätig. — Ein weiterer Zeitschriftentyp wird zu immer stärkerem Bedürfnis und tritt 1788 mit Hermbstädts „Bibliothek der neuesten physisch-chemischen, metallurgischen, technologischen und pharmaceutischen Literatur" erstmalig klar in Erscheinung: das Referier- bzw. Rezensionsorgan, das aber erst 1830 mit G. Th. Fechners „Pharmaceutisches Central-Blatt" seine entscheidende Fassung findet: „Zweck dieses Unternehmens ist eine vollständige und schnelle Mitteilung aller neuen, für den Pharmaceuten wichtigen und interessanten Tatsachen, welche in inländischen und ausländischen Werken erscheinen, in einer solchen Form, daß der Pharmaceut, ohne durch Nebendetails aufgehalten oder gestört zu werden, das Resultat leicht übersehen und den Bezug zu seiner Wissenschaft unmittelbar erkennen könne." Die vierzehntägige Erscheinungsfolge muß nach einigen Monaten bereits in die wöchentliche umgewandelt werden. Der eingeschlagene Weg ist der richtige, wenngleich er durch nun schon mehr als 12 Jahrzehnte hindurch — über die Titeländerung „Chemisch-Pharmaceutisches Centralbaltt" 1850 in „Chemisches Centralblatt" 1856 hinweg — eine stets hart an der Front der chemischen Entwicklung bleibende Formung erfordert. Es hat in der von der Deutschen Chemischen Gesellschaft seit 1897 geschaffenen Institution seine insbesondere durch M. Pflücke entwickelte vollendete Gestaltung gefunden: den 544 Seiten und etwa 400 Referaten des Jahres 1830 standen im 110. Jahrgang 1939 auf 12294 Seiten 70575 Referate gegenüber. Scherer, Poggendorff, Erdmann, Gehlen, Trommsdorff, Schweigger, Klaproth (als Sonderform, lediglich für eigene Veröffentlichungen bestimmt!) sind weitere interessante Entwicklungsstufen auf dem Wege zur modernen chemischen Zeitschrift, als deren Geburtsstunde das Jahr 1832 angesehen werden darf, in dem Liebig, dieser „ausgeprägteste Typ einer publizistischen Persönlichkeit", als Herausgeber in die Entwicklung der Fachzeitschrift eingriff. Er übernimmt zusammem mit Brandes und Geiger das „Magazin für Pharmazie in Verbindung mit einer Experimentalkritik", das 1832 mit dem „Archiv des Apothekervereins im nördlichen Teutschland" zusammengelegt wird und nunmehr den Titel „Annalen der Pharmacie" trägt, der 1840 auf Veranlassung des nunmehr gleichzeitigen Herausgebers Wöhler in „Annalen der Chemie und Pharmacie" umgewandelt wird. Als „Schildwachen" sind die Redakteure von Zeitschriften nach Liebig zu bezeichnen, „um das Gute sowie die Fehler zu signalisieren. Erfüllen sie diesen Beruf als Organe der öffentlichen Meinung nicht, so kann man wohl fragen, aus welchem



276

Grunde sie sich an ihre Spitze stellen". — Mit Liebig bricht Harff zu Recht seine Entwicklungsgeschichte der deutschen chemischen Fachzeitschriften ab. Mit dem Aufzeigen einiger Stationen sollte in dem Leser lediglich die Freude zur Lektüre dieses kleinen Werkes geweckt werden: es vermittelt neben Wissen, wie es jede geschichtliche Darlegung tun soll, Freude und Stolz an dem Entwicklungsbau der eigenen chemischen Wissenschaft. Eine interessante, kurze Abhandlung über das Wesen der Fachzeitschrift, vom zeitungswissenschaftlichen Gesichtspunkt her betrachtet, schließt — neben einem Verzeichnis der untersuchten Zeitschriften und einer Zusammenstellung von deren Redakteuren, Herausgebern und Verlegern — die wertvolle Schrift ab. 20 Tafeln, interessante Titelblätter, beleben den Inhalt.

*E. Pietsch.*

**P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie.** Teil I. 3., vollständig umgearbeitete Aufl. 688 S. Berlin: Verlag Gebr. Borntträger 1941. Geb. 24.— RM.

Mit dem vorliegenden I. Teil der 3. Auflage seines bekannten Lehrbuches der Mineralogie legt P. Niggli ein völlig neues und neuartiges Werk vor, dessen Leitgedanke am besten im Kontrast zu dem der 1. Auflage deutlich wird. Bei dieser kam es dem Autor darauf an, die Mineralogie und Kristallkunde aus der Selbstgenügsamkeit, aber auch Geschlossenheit der bis zur Laueschen Entdeckung der Röntgeninterferenzen reichenden, vornehmlich beschreibenden Epoche herauszuführen und sie als zentrale Wissenschaft der festen Materie an die neuere Entwicklung der Physik und Chemie anzuschließen. Man kann dem Autor nur zustimmen, wenn er diesen Zweck nunmehr als erreicht ansieht, ja es bereits als dringend notwendig erachtet, die zum Teil schon zu stark gewordenen Einflüsse rein physikalisch-chemischen Denkens in Mineralogie und Kristallkunde einzudämmen und einer spezifisch-mineralogischen, d. i. morphologischen Betrachtungsweise unterzuordnen.

Diese morphologische Grundtendenz des Buches, mit der ganzen Nigglischen Konsequenz, Originalität und Gediegenheit zur Geltung gebracht, unterscheidet es von allen anderen derzeitigen Lehrbüchern und gibt ihm die besondere Note. Um allerdings ganz zu verstehen, um was es sich hierbei handelt, muß zunächst kurz erläutert werden, was im Sinne des Buches unter „morphologisch" bzw. „morphologischer Betrachtungsweise" zu verstehen ist:

Morphologie als Teilfach und in gewissem Sinne auch morphologisches Denken nahmen in der älteren, vornehmlich phänomenologischen Mineralogie und Kristallkunde, wie in den anderen „gegenständlichen" Wissenschaften, Botanik, Zoologie, Geologie u. a., zwar stets eine bedeutende, ja beherrschende Stellung ein. Morphologisches Denken als eigene universale Erkenntnismethode im Sinne Goethes, wie sie von der wissenschaftlichen Schriftenreihe „Die Gestalt" neuerdings gefordert und vertreten wird (herausgegeben von W. Pfender, W. Troll und K. L. Wolf, Verlag M. Niemeyer, Halle) ist bisher in der offiziellen Wissenschaft jedoch noch nicht anerkannt bzw. betrieben worden. Solches bewußt morphologisches, d. h. gestalthaftes Denken nicht nur auf die als Kontinuum aufgefaßte Materie (phänomenologische Morphologie), sondern auch für die Diskontinuums — d. h. atomistische Anschauung der Materie zur Anwendung zu bringen, ist die kühne Zielsetzung dieses Nigglischen Buches. Wie weit er hierbei Goetheschem morphologischem Denken allerdings schon nahekommt, wäre anderen Orts

zu behandeln und kann gegenüber der Tatsache des erstmaligen großzügigen Versuches unberücksichtigt bleiben (grundlegend: Schriftenreihe „Die Gestalt", besonders Hefte 1 und 4, 1940 bis 1941).

Zum Inhalt: Der vorliegende I. Band des NIGGLIschen Lehrbuches gliedert sich in vier Hauptkapitel.

Kapitel 1 behandelt die Geometrie der Kristalle vom phänomenologischen, d. h. Scheinkontinuumsstandpunkt der Materie aus betrachtet. Neuartig ist bei ihm weniger der behandelte Stoff, als vielmehr die dem morphologischen Gesamtaspekt des Buches verpflichtete Art seiner Darstellung. So wird im Hinblick auf die spätere stereochemische Behandlung der Kristallstrukturen die Kristallsymmetrielehre im Rahmen des allgemeineren, auch für die Strukturen der chemischen Moleküle grundlegenden geometrischen Problems der Lehre von den möglichen Punktsymmetriegruppen dargestellt. Bemerkenswert sind weiter insbesondere die Ausführungen über den Begriff der Symmetrie, der den morphologischen Charakter der von ihr gleicherweise beherrschten phänomenologischen Kristallkunde und stereochemischen Kristallstrukturlehre begründet, sowie der Abschnitt über die nichtkristallographischen Punktgruppen. Für diese letzteren gilt die durch die Raumgitternatur der Kristalle bedingte Einschränkung der kristallographischen Punktsymmetriegruppen auf 32 bekanntlich nicht, da für sie außer den kristallographisch allein möglichen 2-, 3-, 4- und 6zähligen Achsen der Symmetrie auch 5-, 7-, 8- usw. -zählige erlaubt sind, deren Kombination miteinander und mit den übrigen Punktsymmetrieelementen (Symmetrieebenen und Symmetriezentrum) infolgedessen eine weit höhere Mannigfaltigkeit als 32 ergibt.

Im 2. Kapitel wird die Kristallstrukturlehre auf stereochemischer Grundlage behandelt, wobei wiederum Molekülstrukturen und Kristallstrukturen als gemeinsames Problem dargestellt werden. Verstehen wir mit NIGGLI als „Chemie im weitesten Sinne" die Lehre von den „atomistischen Baugruppen", so behandelt die Chemie im engeren, üblichen Sinne die „molekularen" und die Kristallkunde die „kristallinen" Baugruppen der Atome. Erstere sind im allgemeinen endlich und werden damit geometrisch bereits durch die Punktsymmetriemöglichkeiten (Kapitel 1) erfaßt, letztere sind infolge Hinzukommens der Translation unendlich und erfordern demgemäß eine besondere topologische Strukturanalyse, die vornehmlich von NIGGLI selbst und seinen Schülern systematisch ausgebaut worden ist.

Den Kristallographen wie den Chemiker dürfte hier besonders der Abschnitt über die systematische Behandlung der „molekularen Konfigurationen" in der NIGGLIschen Darstellung als Koordinationsschemata bzw. in der PAULINGschen Darstellung als Koordinationspolyeder der Bindungsrichtungen sowie die kurze, aber grundlegende Behandlung des Problems: „Isomerie und Symmetrielehre" interessieren. Allgemeines Interesse dürfte auch die systematische stereochemische Behandlung der „kristallinen Teilchenkonfigurationen" (topologische Strukturanalyse) finden, die diese in drei topologische Hauptgruppen ordnet:

a) Kettengruppen = 1-dimensional-unendliche Teilchenkonfigurationen;

b) Netz- oder Schichtgruppen = 2-dimensional-unendliche Teilchenkonfigurationen (die systematische Analyse ergab 80);

c) Raumgruppen = 3-dimensional-unendliche Teilchenkonfigurationen (kristalline Baugruppen im engeren Sinne; Gesamtzahl 230).

Die unmittelbare Beziehung der vorstehenden geometrischen Konfigurationen zum chemischen und physikalischen Verhalten der realen Kristallwelt ergibt sich dann durch Einführung und systematische Behandlung der Bindekräfte an Stelle der Bindungsrichtungen in das geometrische Schema der Baugruppen.

Entscheidend für die morphologische Grundeinstellung Niggli's auch im Bereich der atomistisch-diskontinuierlichen Anschauung der Materie ist nun die Feststellung, daß er sich bei dieser Behandlung der „molekularen" und „kristallinen" Konfigurationen elementarer Bauteilchen auf den Boden der von der Schriftenreihe „Die Gestalt" vertretenen „gestalthaften" Anschauung der Atome, Moleküle und Kristalle stellt, d. h. die Atomsorten werden als „Ganzheiten", „Gestalten" angesehen, die sich nach obigen Symmetrieprinzipien zu höheren „molekularen Gestalten" und weiterhin zu „kristallinen Ganzheiten" (Kristallgestalten), jeweils ohne völlige Preisgabe ihrer individuellen Elementargestalt, zusammenfügen. Diese „Gestalten" bilden eine aufsteigende Rangordnung. Sie sind ihrem inneren Wesen nach „Ganzheiten", d. h. „Qualitäten" und damit prinzipiell, im Gegensatz zum „Mechanismus", durch Maß und Zahl allein nicht voll determinierbar (Näheres siehe „Die Gestalt", Hefte 1 und 4).

Auf dieser Grundlage ergibt sich für Niggli neben dem klassischen, phänomenologisch-morphologischen Forschungsweg ein „stereochemisch-struktureller" Weg morphologischer Kristall- (und Molekül-) Erforschung, der den Prinzipien der Physik und Chemie zwar nach wie vor außerordentlich stark verpflichtet sein und bleiben wird, der aber doch mehr ist als bloße, auf die kristalline Materie angewandte Physik und Chemie. Für diese „stereochemisch-morphologische Forschungsweise" fordert P. Niggli dann dieselbe Anerkennung nach Gegenstand und Methode wie für die phänomenologisch-morphologische Forschung, und umgekehrt wendet er sich energisch gegen jene Ansichten, die „alle morphologische Betrachtung der Kristallwelt allmählich und letztlich auf Physik und Chemie zurückführen" möchten. Beide Betrachtungsweisen der Kristallwelt sind ihm gleichberechtigt, stehen in Korrespondenz zueinander und haben sich wechselseitig zu befruchten, wie Niggli überhaupt „in der ewigen Spannung zwischen Phänotypus" (der Kristall als Objekt phänomenologischer Betrachtung) „und Genotypus" (der Kristall vom Blickpunkt seiner strukturellen „Anlage") „den Lebensquell" und in der Erforschung der „Korrespondenzen" der beiden Betrachtungsweisen der kristallinen Materie die Hauptaufgaben künftiger kristallkundlich-mineralogischer Forschung sieht. Der Erforschung dieser „Korrespondenzen" zwischen phänomenologischer und struktureller Kristallkunde ist demgemäß das folgende Kapitel gewidmet, dessen gedankliche Zielsetzung damit hinreichend gekennzeichnet ist. Sein Inhalt wird vielleicht am besten durch einige Abschnittsüberschriften angedeutet:

Ideal- und Realkristall — Kristallwachstum — Grenzflächenbeschaffenheit und Struktur — Keimbildung — Auflösung von Kristallen — Ätzvorgang und Ätzsymmetrie — Oberflächenreaktion usw. Es behandelt also modernste Probleme gemeinsamer kristallkundlich-chemisch-physikalischer Forschung, selbstverständlich überall bis zur Spitze heutiger Forschung vordringend.

Das letzte, größte Kapitel schließlich behandelt die „Kristall- (und Mineral-) Art", die für Niggli die zentrale, übergeordnete Erscheinung in der Kristallkunde ist, von der aus alle Fragen morphologischer und chemisch-struktureller Erforschung der realen Kristalle zu betrachten und zu behandeln sind.

Da dieser Begriff im vorliegenden I. Teil des Lehrbuches seine volle Charakterisierung noch nicht erhalten hat, so kennzeichnen wir ihn am besten, indem wir dem Autor auf dem Ableitungswege folgen:

Unmittelbar gegeben ist das einzelne Kristallindividuum, das selbst innerhalb einer einheitlichen Kristallisation gegenüber jedem anderen Kristallindividuum eine gewisse Individualität besitzt. Die jeweilige Gestalt dieser Kristallindividuen, der Phänotypus, ist nun ganz allgemein durch zwei Faktorengruppen bestimmt, a) die inneren oder „Anlage"-Faktoren (d. i. die Struktur, der „Genotypus") und b) die äußeren oder „Umwelt"-Faktoren (Zustandsbedingungen der Kristallisation). Beide Faktoren zusammen ergeben dann den jeweiligen „Phänotypus". Das Problem der „Kristallart"-Bestimmung lautet damit also: Erforschung der Korrespondenzbedingungen zwischen Phänotypus und Genotypus und Rückführung des ersteren auf den letzteren. Das geschieht durch 1. phänomenologisch-morphologische, 2. physikalisch-geometrische und 3. chemisch-strukturelle Erfassung und Charakterisierung der realen Kristalle. Der erstere Erfassungsweg erfordert Methoden zur morphologischen Beschreibung von Einzelkristallen und geschlossenen Kristallisationen, sowie Möglichkeiten zur Charakterisierung der Kristallart als Ganzes wie der Beziehungen zwischen Gesamtmorphologie des Phänotypus zum Genotypus. Alle diese Methoden, zu einem wesentlichen Teile von P. Niggli selber und Schülern auf statistischer Grundlage ausgearbeitet, werden ausführlich behandelt und an Beispielen dargelegt. Von besonderem Interesse sind ferner die Methoden der chemisch-strukturellen Erfassung der Kristallart, die eine prinzipielle Behandlung der wichtigen Erscheinungen der Isomorphie, Isotypie, Polymorphie, Morphotropie sowie der „normalen" und „anomalen" Mischbarkeit erfordern und zur Erweiterung des Begriffes „Kristallart" durch die Begriffe Artgruppe, Unterart und Artvariante führen. Es ist unmöglich, im vorliegenden Rahmen auch nur andeutungsweise auf diese grundlegenden und zukunftsweisenden Ausführungen einzugehen. Um so nachdrücklicher seien sie allen empfohlen, die sich mit kristallchemischen Problemen zu befassen haben.

Als Resumé der bisherigen Erfassungsmethoden und ihrer Ergebnisse resultiert dann für ein „bestimmtes Feld physikalisch-chemischer Bedingungen" die folgende vorläufige Definition der „Kristallart": „Zur gleichen Kristallart gehören solche kristallinen Konfigurationen, die sich innerhalb der Fehlergrenzen experimenteller Untersuchungen phänomenologisch-kontinuierlich ineinander überführen lassen bzw. miteinander eine zusammenhängende Serie bilden" (die endgültige Begriffsbestimmung erfolgt erst im noch nicht erschienenen II. Teil des Lehrbuches, der als 5. Hauptkapitel des Lehrbuches die Kristalloptik und Röntgenkunde und als breit angelegtes 6. Hauptkapitel die eigentliche Kristallchemie als spezielle Kristall- und Minerallehre behandeln soll).

Mit dieser Begriffsbestimmung wird die Erscheinung der Mischbarkeit also dem Begriff der Kristall- bzw. Mineralart untergeordnet und zur Frage nach ihrer „chemischen Variationsbreite" abgewandelt. Der Mineraloge Niggli vollzieht mit dieser Betonung und zentralen Stellung des Begriffes Kristallart bzw. Mineralart seiner Grundhaltung nach also eine bewußte Wiederhinwendung zu den biologisch-beschreibenden Wissenschaften, eine Wendung, mit der die elementare Bedeutung von Physik und Chemie für Mineralogie und Kristallkunde dem Umfange nach nicht verkleinert, wertungsmäßig aber gewandelt wird.

Das Niggli'sche Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, hinsichtlich dessen II. Teil nur der Wunsch nach recht baldigem Erscheinen ausgesprochen werden kann, will sich, wie aus vorstehendem hinreichend deutlich geworden sein wird, nicht damit bescheiden, normiertes Wissen in anerkannten Formen zu vermitteln. Es ist vielmehr ein Werk starker persönlicher Prägung, das aus grundsätzlich neuer Einstellung zu Wesen und Aufgaben der Mineralogie und Kristallkunde heraus eine neue Bewertung des Stoffes vornimmt und damit völlig neue Formen seiner Darstellung beschreitet, hierbei überall die Problemstellungen herausarbeitend und bis zum gegenwärtigen Stand der Forschung vordringend. Es ist somit kein Buch für Anfänger. Dem Fortgeschrittenen, fachlich Reiferen aber, insbesondere in Mineralogie und Chemie, dürfte es mit seiner ebenso originellen wie meisterhaften Formung des Stoffes, universalen Breite, dem gleichmäßig hohen Niveau, den klaren, begrifflich scharfen Formulierungen und dem gefeilten, ausgeglichenen Stil in allen Fragen der allgemeinen Mineralogie und Kristallkunde der ideale, ebenso gediegene wie anregenden Führer sein. Es sollte in der Hand keines Mineralogen, Chemikers bzw. sonstigen an kristallkundlichen Fragen Interessierten fehlen.

Die Ausstattung des Buches durch den Verlag Gebr. Borntträger, insbesondere die Wiedergabe der unzähligen, vorzüglichen Abbildungen, Diagramme, Figuren usw. ist schlechthin mustergültig. Der Preis von 24.— RM. für das gebundene Exemplar kann geradezu als niedrig bezeichnet werden. *A. Neuhaus.*

**H. Staudinger, Organische Kolloidchemie.** 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1941. VIII, 243 S. mit 26 Abb. Preis 9.80 RM., geb. 11.60 RM.

Knapp ein Jahr nach der ersten ist jetzt die zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage der Staudinger'schen Monographie „Organische Kolloidchemie" erschienen.

Die Absichten, die der Verfasser mit der Herausgabe dieses Buches verbindet, sind folgende:

1. „Zu zeigen, welche neuen Gesichtspunkte sich für die organische Kolloidchemie durch die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Stoffe ergeben."

2. Die Gründe darzulegen, die es geboten erscheinen lassen, daß „die neue Gruppe der Molekülkolloide nach den Methoden der organischen Chemie zu bearbeiten ist und daß diese Gruppe dadurch ein Teilgebiet der organischen Chemie wird".

3. Eine neue Systematik der Kolloide vorzuschlagen und zu begründen.

„Den raschen Abschluß dieser Zusammenstellung" dankt der Verfasser seiner Frau, Dr. phil. et Mag. rer. nat. Magda Staudinger, die eine Reihe von Kapiteln bearbeitet hat.

Beim Lesen der Monographie, die der Verfasser mit Recht als „Zusammenstellung" bezeichnet, wird man immer wieder von den Eigenschaften der Makromoleküle so in ihren Bann gezogen, daß man sich Mühe geben muß, die eigentlichen Absichten des Verfassers nicht aus den Augen zu verlieren.

Mit anderen Worten: Der Stoff selbst wirkt sich stärker aus als der Wille seines Meisters, ihn im Rahmen einer neuen Systematik als ein Teilgebiet der organischen Chemie darzustellen.

Man kann nur sagen, „es ist schade um den Marmor", weil sich offenbar der Verfasser nicht die Zeit genommen hat, um aus dieser Zusammenstellung von 13 Kapiteln ein auf experimenteller Grundlage emporgewachsenes kleines Meisterwerk zu machen, dessen Spitze durch die neue Systematik der Kolloide oder durch

das Wissen, daß die Chemie der organischen Makromoleküle ein Teilgebiet der organischen Chemie und nicht der Kolloidchemie ist, gekrönt wird.

Bedenkt man aber, daß seit 1920 etwa 300 und seit dem 2. Februar 1940 bis zum 18. November 1941 — d. h. zwischen der ersten und zweiten Auflage des Buches — „nahezu 30 Mitteilungen" über makromolekulare Verbindungen von STAUDINGER und Mitarbeitern veröffentlicht wurden, so wird es auch dem unbefangenen Leser verständlich sein, wie schwierig es für einen auf fruchtbarstem Neuland tätigen Forscher ist, Zeit und Muße zur Abfassung eines Buches zu finden, wenn in ihm der Experimentator mit ungewöhnlicher Produktionsgeschwindigkeit schneller arbeitet, als er als Autor gegen den Druck des sich häufenden Materials zu bewältigen vermag.

Die erste Maßnahme, um diesen Druck abzufangen, ist dann das Streben nach einer Systematik und die Suche nach einem sicheren Baugrund für den künftigen Neubau bzw. nach einer zunächst ausreichenden Wohnung in einem schon vorhandenen Gebäude.

Unter diesem Gesichtspunkt ist nach Ansicht des Referenten die Monographie STAUDINGERS zu beurteilen und die „Organische Kolloidchemie" als „Zusammenstellung von 13 Kapiteln über organische Makromoleküle" zu begreifen.

Es ist unmöglich, im Rahmen einer Buchbesprechung auf die neue Systematik STAUDINGERS näher einzugehen, das wird an anderer Stelle geschehen. Hier sei nur der Titel des Buches kurz diskutiert:

Die Bezeichnung „Organische Kolloidchemie" — schlechthin — ist ohne Zweifel ein sehr anspruchsvoller Titel, dem das Buch seiner Anlage und seinem Inhalt nach nicht gerecht wird. Man muß den Titel gedanklich mit dem Index „STAUDINGER" versehen, wodurch das Gesamtgebiet für den Fachmann eine gewisse Einschränkung erfährt, die auch im Vorwort vom Verfasser ausdrücklich hervorgehoben wird: „Es werden im wesentlichen diejenigen organischen Kolloide behandelt, bei denen der Aufbau der Kolloidteilchen nach den Methoden der organischen Chemie aufgeklärt ist, vor allem die kolloiden Lösungen der synthetischen Hochpolymeren, der Polysaccharide und des Kautschuks. Dagegen wird das große Gebiet der Proteine und der Micellkolloide nur soweit herangezogen, wie es nötig ist, um ihre Einordnung in die neue Systematik dieser Stoffe zu zeigen."

Hinsichtlich des Namens „Organische Kolloidchemie" — der sich übrigens nicht von „Kollos", sondern von „Kolla" ableitet — ist folgendes zu sagen:

Es wird niemand bezweifeln, daß es organische und anorganische Kolloide gibt. Kann man aber auch von einer „Organischen Kolloidchemie" und einer „Anorganischen Kolloidchemie" sprechen? Auch das ist berechtigt, wenn sich die betreffende Kolloidchemie mit *Systemen* befaßt, die sich ausschließlich aus organischen bzw. anorganischen Bestandteilen zusammensetzen. Folgerichtig muß man dann die Systeme, die gleichzeitig aus organischen und anorganischen Stoffen bestehen, in die „Organisch-anorganische bzw. Anorganisch-organische Kolloidchemie" einreihen, je nachdem, ob es sich z. B. um eine Emulsion vom Typ „Öl-in-Wasser" oder „Wasser-in-Öl" handelt. Da man aber durch einfache Konzentrationserhöhung der dispersen Phase aus der „Organisch-in-anorganischen Kolloidchemie" in die „Anorganisch-in-organische Kolloidchemie" hineingerät, so wird die Aufteilung der kolloiden Systeme nach diesem Prinzip offenbar keine allgemein befriedigende sein.

Es gibt natürlich eine „Chemie der organischen bzw. anorganischen Kolloide" oder eine „Chemie der Hochpolymeren" oder eine „Chemie der organischen bzw. anorganischen Makromoleküle", aber es kann für die kolloiden Systeme ihrer ganzen Natur nach nur eine einzige „Kolloidchemie" geben, wie es für sie nur eine einzige „Kolloidphysik" gibt, die beide die Grundpfeiler der „Kolloidkunde" bzw. der „Kolloidik" bilden. Darin liegt ja gerade der ungewöhnliche wissenschaftliche Reiz und die Bedeutung dieses Gebietes, daß es den Bearbeiter zwingt, nicht Fachspezialist zu bleiben, sondern sich auf einem naturwissenschaftlichen „Grundlagenfach höherer Ordnung" ein wachsendes Allgemeinwissen zu verschaffen, das letzten Endes zwangsläufig zu einer erfolgreichen Bearbeitung der biologischen Systeme führen muß. Mögen in allen anderen Disziplinen Spezialisierungen erwünscht und notwendig sein, in der Kolloidkunde müssen die Ergebnisse dieser Spezialisierungen wieder zusammenlaufen, wenn sie sich — ihrem bedeutendsten Betätigungsfeld entsprechend — zu einem der wichtigsten Grundfächer der allgemeinen Biologie entwickeln will.

Was der Referent sich wünscht, wäre eine „Chemie der organischen bzw. anorganischen Makromoleküle" aus der Feder eines Makromolekülchemikers, in der das Wort „kolloid" überhaupt nicht vorkommt. Das mag paradox erscheinen, ist aber nichts anderes als der Wunsch, eine solide und übersichtliche Straße zu sehen, die geradlinig aus dem Gebiet der Makromoleküle in das Gebiet der Kolloidchemie führt und deren Bearbeiter möglichst wenig mit kolloiden Begriffen und Vorstellungen vorbelastet sind.

Es führt nur zu einer heillosen Verwirrung der schon reichlich komplizierten Lage, wenn die junge Chemie der Makromoleküle der älteren Kolloidchemie Begriffe entnimmt und ihnen einen neuen Inhalt gibt. Sie muß sich selbst neue Begriffe schaffen, wenn es nötig ist, und es der Entwicklung überlassen, ob sie die alten mit Recht verdrängt, oder ob beide gleichberechtigt nebeneinander bestehen bleiben und bestehen bleiben müssen, weil das kolloide Teilchen immer noch etwas anderes ist bzw. sein kann als sein mikromolekularer bzw. makromolekularer Baustein.

Was soll es z. B. bedeuten, wenn Herr Staudinger die „Organische Kolloidchemie" aus der Kolloidchemie oder der Kolloidik oder der Kolloidkunde herausnehmen und sie als Teilgebiet der organischen Chemie behandelt wissen will? Herr Staudinger will die „Chemie der organischen Makromoleküle" als Teilgebiet in die organische Chemie einbauen, das ist sehr wünschenswert und jedem verständlich, und der betreffende Anorganiker möge das später ebenso machen, sie entziehen ihre „Makromoleküle" damit aber keineswegs dem Interesse des Kolloidchemikers, der sie als „Kolloidmoleküle" durchaus für sein Interessengebiet in Anspruch nimmt und naturgemäß in Anspruch nehmen muß. *Manegold.*

**H. Köhle, ABC des Chemielaborwerkers.** Stuttgart: F. Enke 1942. VII, 264 S. mit 91 Abb. Preis 4.— RM., geb. 5.20 RM.

Der Verfasser hat ein kleines „Handbuch" geschrieben, in dem der Stoff nach Schlagworten alphabetisch geordnet ist. Es werden die Arbeitsmethoden, die der Lehrling im allgemeinen beherrschen soll, ausführlich behandelt und durch zahlreiche einfache Abbildungen erläutert. Ferner werden die wichtigsten Elemente und Verbindungen der anorganischen Chemie, einige organische Verbindungen und die Grundzüge der qualitativen und quantitativen Analyse besprochen. Die

Anordnung des Stoffes bringt es mit sich, daß dem Lernenden verhältnismäßig wenig Zusammenhänge aufgezeigt werden. Der große Umfang des Stoffes bedingt es ferner, daß manche Gebiete bei der knappen Darstellung wohl unverständlich bleiben. Diese Bemerkungen sollen dem Buch aber nicht Abbruch tun; der Mangel an geeigneten Büchern für Chemielehrlinge ist ja sehr groß, und es ist zu hoffen, daß das kleine Buch dem Lehrling zum Nachschlagen oft in die Hand gegeben wird. In einer neuen Auflage müssen allerdings mehrere fehlerhafte Angaben berichtigt werden. *R. Juza.*

**W. Bahrdt, Stöchiometrische Aufgabensammlung** (Sammlung Göschen Bd. 452). 4., verbesserte Aufl. Berlin: W. de Gruyter 1941. 112 S. 1.62 RM.

Die Aufgaben des Bändchens betreffen außer den einfachsten stöchiometrischen Berechnungen auch Aufgaben aus der Maßanalyse, ferner werden Gasgesetze, osmotische Erscheinungen, Atom- und Molekulargewichtsbestimmungen behandelt. Es sind gegen 500 Aufgaben aufgeführt; ein Teil ist in dem zweiten Abschnitt des Buches ausführlich beantwortet, für die Mehrzahl der Aufgaben ist das Endergebnis angegeben. Bei jenen Studenten, die mit geringen Rechenkenntnissen das Chemiestudium beginnen, ist das Durcharbeiten von stöchiometrischen Aufgaben zweifellos sehr erwünscht, und in solchen Fällen ist das Büchlein auch unbedingt zu empfehlen. Gelegentlich, z. B. schon bei der Atomgewichtstabelle, wünschte man bei der Durchsicht des Bändchens, das nun in 4. Auflage erschienen ist, eine Überholung. *R. Juza.*

**W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum.** 3. Aufl.[1]). Leipzig: S. Hirzel 1942. XVI, 419 S. mit 38 Abb. Preis Lw. 8.— RM.

Das Praktikumsbuch von W. Jander ist in der kurzen Zeit seines Bestehens in vielen Hochschulinstituten eingeführt worden und hat sich, wie der Referent aus eigener Erfahrung weiß, sehr gut bewährt. Die neue Auflage ist insbesondere in ihrem ersten Teil, der Besprechung der wichtigsten Nichtmetalle, ergänzt worden. Wichtig erscheinen die Fußnoten, die den noch unerfahrenen Studenten auf die bei der Durchführung der Versuche zu berücksichtigenden Gefahren aufmerksam machen. Auch ein einfacher Versuch über die Jodwasserstoff-Dissoziation, als Beispiel für die Einstellung eines Gleichgewichtes von beiden Seiten, ist gegenüber dem bisher verwendeten, weniger anschaulichen Wassergas-Gleichgewicht, eine Bereicherung. *R. Juza.*

**H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.** 2. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1941. XII, 270 S. mit 126 Abb. und 1 Ausschlagtafel. Geb. 12.— RM.

Die erste Auflage dieser mathematischen Einführung, deren Erscheinen einem offenkundigen Bedürfnis entsprach, war schon nach einem halben Jahre vergriffen. So blieb dem Verfasser keine Zeit, außer durch Aufnahme einer kurzen Besprechung der Trägheitsmomente das Buch wesentlich zu verändern oder zu erweitern. Und das ist gut so. Man kann nur hoffen, daß der Verfasser der Versuchung widerstehen wird, auch nur einen Teil der vielen gutgemeinten Ratschläge zu befolgen, den

[1]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 155.

Inhalt in der einen oder anderen Richtung zu erweitern. Denn dann bestünde die Gefahr, daß auch dieses Buch, wie so manches in der ersten Auflage kurze Lehrbuch, durch jede Neubearbeitung an Umfang zunimmt und sich so zu einem Nachschlagewerk entwickelt, aber für seine ursprüngliche Bestimmung als Lehrbuch immer weniger geeignet wird. Gerade bei dem hier behandelten Stoff zeigt sich der Meister in der Beschränkung. Möge der Verfasser ein Meister bleiben. *A. Magnus.*

**H. A. Stuart, Kurzes Lehrbuch der Physik.** 1. Aufl. Berlin: Springer-Verlag 1942. 269 S. mit 378 Textabb. Brosch. 9.60 RM.

Das Wesentliche ist, daß hier ein Hochschullehrer versucht hat, ein Lehrbuch der Physik herauszubringen, das etwa halb so dick und halb so teuer ist wie die normalen Lehrbücher der Physik. Es kommt damit dem Wunsche der Studenten entgegen und wird sicher einen ganz großen Erfolg haben, zumal es sachlich einwandfrei, geschickt in der Darstellung und mit vielen Abbildungen sehr gut ausgestattet ist. Fraglos hat ein so kurzes Lehrbuch für viele Hörer der Hochschulen Bedeutung — der Verfasser erwähnt beispielsweise im Vorwort die Studenten der Medizin —, man wird nur darauf zu achten haben, daß es nicht auch die Studenten als einziges Buch verwenden, für die es zu wenig bietet und für die es auch vom Verfasser nicht gedacht ist. *M. Czerny.*

**A. E. H. Meyer und E. O. Seitz, Ultraviolette Strahlen.** Ihre Erzeugung, Messung und Anwendung in Medizin, Biologie und Technik. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1942. Mit 217 Abb. und 40 Tabellen. Preis geb. 20.— RM.

Die UV-Strahlen haben in neuester Zeit in der Medizin, Biologie und Technik mannigfache wichtige Anwendungen gefunden. Die besonderen Schwierigkeiten der Beherrschung der Technik dieser Verfahren liegen dabei in erster Linie in der Auswahl und Handhabung des richtigen Strahlers. Da einerseits den verschiedenen Spektralbereichen des UV ganz verschiedene physikochemische und biologische Wirkungen zukommen, andererseits die verschiedenen Strahler je nach der angewandten Strahlenerzeugungsart ganz verschiedene Spektralbereiche liefern (wozu noch als weiterer variabler Faktor die bei den verschiedenen Strahlern um Größenordnungen verschiedenen Intensitäten kommen), hat die UV-Technik eine Fülle verschiedenster Lampentypen schaffen müssen, um den verschiedenartigen Erfordernissen der Praxis Genüge tun zu können. Entsprechend vielseitig und verwickelt sind die meßtechnischen Aufgaben, die im Zusammenhang damit auftreten. Es ist ein großes Verdienst, daß A. E. H. Meyer und E. O. Seitz die bisher fehlende Monographie dieses Gebietes geschrieben haben. Die in der Verschiedenartigkeit des zu bewältigenden Stoffes, der in die unterschiedlichsten Disziplinen hineinspielt, liegenden besonderen Schwierigkeiten dieser Aufgabe sind dabei in sehr glücklicher Weise bewältigt worden, dank der großen praktischen Erfahrungen der Autoren auf diesem ihrem ureigensten Gebiet.

Besonders hervorzuheben ist, daß überall die Darstellung von den Grundbegriffen her aufgebaut wird. Die Autoren begnügen sich nicht damit, z. B. bezüglich der Frage der spektralen Energiemessung oder bezüglich der spektralen apparativen Hilfsmittel, die allgemeinen optischen Grundlagen vorauszusetzen, vielmehr werden diese in knapper, klarer Darstellung von den Grundlagen her entwickelt. Die Darstellungsart ist dabei so gewählt, daß von einer kurzen Definition und Er-

läuterung der physikalischen Grundphänomene aus deren spezielle Auswirkung auf das UV-Gebiet erklärt wird, bis schließlich die speziellen technischen Details der handelsüblichen Typen (Lampen, Filter, Apparate) graphisch und tabellarisch zusammengestellt werden. So ist das Buch gleich nützlich zum Nachschlagen irgendwelcher spezieller Betriebsdaten oder -eigentümlichkeiten eines Strahlers wie auch zum Nachlesen physikalischer oder meßtechnischer Grundbegriffe.

Der Inhalt gliedert sich im einzelnen in vier Kapitel: Grundbegriffe; Erzeugung; Messung; Anwendungen. Das 1. Kapitel stellt auf wenigen Seiten einige physikalische und photochemische Grundbegriffe kurz zusammen. Das 2. Kapitel behandelt ausführlich die Strahlenerzeugung; zunächst die Gasentladung in ihrem grundsätzlichen Verhalten, dann speziell die *Hg*-Hochdruckentladung. Anschließend werden Bogenlicht und Temperaturstrahler besprochen. Ausführlich wird dann die Sonne als UV-Quelle behandelt. Das 3., umfangreichste Kapitel behandelt die Messung der UV-Strahlen: Spektrale Zerlegung mit dem Spektralapparat und mit dem Filter, Strahlungsindikatoren; Messung der spektralen Intensitätsverteilung in Kontinua und Linienspektren; praktische UV-Dosimetrie. Der Meßtechnik mit dem Filter ist dabei besondere Ausführlichkeit gewidmet. Das 4. Kapitel bringt die Anwendungen: Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden in ihrer Anwendung für die Fluoreszenzanalyse beschrieben. Die Verwendung der Leuchtstoffe in der Lichttechnik wird nur kurz erwähnt. Ausführlich werden die biologischen Wirkungen dargestellt: Erythem und Pigment; Lichtschutzmittel; Bakterizide Wirkung; Rachitisverhütung. Es folgt eine eingehende Betrachtung über die Bewertung therapeutischer Strahler. Ein letzter Abschnitt behandelt die technischen Anwendungen: Entkeimung; Lebensmittelfrischhaltung; Bleichen; Lichtpausen u. a.

Das Buch wendet sich in erster Linie an den praktisch arbeitenden Techniker, Biologen und Mediziner. Er findet in ihm vor allem für praktische Fragen, z. B. bezüglich der Strahlungsquellen und meßtechnischer Einzelheiten, erschöpfende Auskunft. Auch der Studierende und der neu an das Gebiet Herantretende wird sich dank der leicht faßlichen Darstellung schnell an Hand des Buches einarbeiten können. Der schnellen und klaren Orientierung besonders förderlich ist die reiche Ausstattung des Buches mit graphisch-tabellarischen Zusammenstellungen. Obwohl rein wissenschaftliche Probleme nicht näher erörtert sind, ist für die wissenschaftliche Arbeit besonders nützlich das über 700 ausschließlich neuere und neueste Arbeiten enthaltende Schrifttumsverzeichnis, welches dankenswerterweise nicht nur vom Buchtext her verwertbar, sondern durch volle Titelnennung auch selbständig verwendbar ist. Die historische Entwicklung, die gerade bei diesem Thema weder didaktisch noch grundsätzlich besonderes Interesse bietet, ist nirgends berücksichtigt, was die klare Geschlossenheit und Übersichtlichkeit dieser ausgezeichneten Monographie noch weiter zur Geltung bringt. *H. Schaefer.*

**J. Eggert und H. Gajewski, Einführung in die technische Röntgenphotographie.** Leipzig: S. Hirzel 1942. VII, 224 S. mit 102 Abb. Preis 10.— RM.

Als zerstörungsfreies Prüfverfahren hat die röntgenographische Grobstrukturuntersuchung — und in beschränkterem Umfang auch die Feinstrukturuntersuchung — in den letzten Jahren in immer steigendem Maße Eingang in die Technik gefunden. Da an das photographische Aufnahmematerial für diese Zwecke zum Teil andersartige Forderungen gestellt werden als bei medizinischen Röntgenaufnahmen, sind

für technische Röntgenuntersuchungen Spezialfilme geschaffen worden. Über deren Eigenschaften und Verarbeitung zu unterrichten, ist die Hauptaufgabe des vorliegenden Buches, das aus dem Zentrallaboratorium der Photographischen Abteilung der IG., Agfa, hervorgegangen ist.

Im ersten, die theoretischen Grundlagen behandelnden Teil (60 Seiten) werden in erster Linie die Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie, die Geometrie des Strahlenganges und die Entstehung des Röntgenbildes in der photographischen Schicht dargestellt. Den Übergang zum zweiten, praktischen Teil (150 Seiten) bildet ein Kapitel über die Beeinflussung der Bildgüte durch die Aufnahmetechnik. Der praktische Teil bringt dann die ausführliche Besprechung des photographischen Aufnahmematerials (leider unter ausschließlicher Beschränkung auf Agfa-Fabrikate) und seiner Verarbeitung, sowie der Aufnahmetechnik bei Grob- und Feinstrukturuntersuchungen. Darüber hinaus wird aber auch kurz auf fernerliegende Fragen, wie z. B. Hochspannungserzeugung oder Strahlenschutz, eingegangen, was in einem Buch über Röntgen*photographie* wohl kaum erforderlich gewesen wäre.

Jeder, der Röntgenaufnahmen herzustellen hat, wird in photographischer Hinsicht aus dem Buch den einen oder anderen nützlichen Wink entnehmen können. Dem Anfänger wird namentlich die mit vielen Abbildungen belegte Zusammenstellung der häufigeren Fehler bei den photographischen Arbeiten unnützen Zeit- und Arbeitsverlust ersparen. *Gustav E. R. Schulze.*

**G. Briegleb, Atome und Ionen,** in Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf, Band II, Abschnitt I A. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. 404 S. mit 150 Abb. im Text. Preis 38.50 RM.

Der Verfasser behandelt zunächst eingehend die Isotopie, die verschiedenen Nachweise und Trennungsmethoden, die für Physiker, Chemiker und Biologen gleich wichtig geworden sind und zur Zeit im Brennpunkt der Forschung stehen, danach die Bestimmung der anderen Atomdaten, wie Loschmidtsche Zahl, Atom- und Ionenradius. Im 2. Kapitel wird zunächst die Wellen- und Korpuskularnatur des Lichtes und der Materie, das Plancksche Wirkungsquantum, die de Broglie-sche Beziehung, die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation und die Beugung von Materiestrahlen eingehend behandelt. Dann werden der Reihe nach die einzelnen Elementarteilchen, wie Elektronen, Positronen, Protonen, Neutronen und Mesotronen, erläutert, ihre Eigenschaften, die Bestimmung ihrer Daten und ihre Erzeugung. Das 3. Kapitel enthält das Wichtigste von den Atomkernen, die Modellvorstellungen über den Aufbau der Atome aus positiven und negativen Ladungen, die Ladung, das Feld, das magnetische und mechanische Moment der Kerne, die Zusammensetzung der Kerne aus Protonen und Neutronen, die Bindungsenergie und Kernmodelle. Das Prinzipielle bei der natürlichen und künstlichen Kernumwandlung, die Anregung und die Spektren der Kerne werden besprochen. Das 4. Kapitel ist dem Aufbau der Atomhülle gewidmet. Die ersten Abschnitte behandeln die Bohr- und Sommerfeldsche Atomtheorie, die nächsten die Wellenmechanik. Das *H*- und *He*-Modell wird durchgerechnet. Dann werden die Quantenzahlen für Mehrelektronensysteme eingeführt und das Atom-Vektoren-Gerüst unter Berücksichtigung des Kernspins und die magnetischen Erscheinungen (Zeeman-Effekt) und

die Elektronenanordnung der Atome behandelt. Das Ende bildet ein Abschnitt über Anregung und Ionisierung von Atomen und Molekülen. Hierin wird kurz auf die Lebensdauer angeregter Zustände, auf Fluoreszenz, Dispersion, die wichtigsten Intensitätsregeln und die Vorgänge bei der Stoßanregung eingegangen. Ausführlich werden an Hand von Termschemas die angeregten Zustände und zuletzt noch kurz die Röntgenterme und Röntgenlinien behandelt.

Das Buch ist flüssig geschrieben. Die Darstellung ist exakt und lebendig zugleich. Die Gliederung ist mustergültig. Das Buch kann Physikern wie Chemikern auf das wärmste empfohlen werden. Jedem Studenten der Physik oder Chemie, der auf dem Gebiet der Atomphysik oder Chemie arbeiten will, kann das Buch von Briegleb als Lehrbuch dienen, jedoch auch der ältere unter den Physikern und Chemikern wird seine Freude an der Art der Darstellung haben und gerne das Buch als Nachschlagwerk benutzen. *Hanle.*

**I. A. van Lammeren, Technik der tiefen Temperaturen.** Berlin: Springer-Verlag 1941. VIII, 256 S. mit 116 Abb. Preis geb. 19.80 RM.

Eine Zusammenfassung der Technik tiefer Temperaturen lag bisher nur in den Handbuchartikeln von Meissner (Geiger-Scheel, Bd. 11) und von Lenz (Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 9) vor. Jetzt ist mit diesem Buch eine neue, sehr umfangreiche Darstellung entstanden, die der auf dem Tieftemperaturgebiet arbeitende Physiker sehr begrüßt. Sie stammt von einem Mitarbeiter des Kamerlingh-Onnes-Laboratoriums, das wohl die meisten Beiträge im Laufe vieler Jahre geliefert hat.

Neben einer historischen Einleitung sind folgende Kapitel vorhanden: Thermodynamik, Gegenströmer, Luftverflüssigung, flüssiger Wasserstoff, flüssiges Helium, Desorption, adiabatische Entmagnetisierung, Kryostatentechnik. Dazu sind ausführliche Schrifttumshinweise angeführt.

Aus dieser Inhaltsangabe geht hervor, daß vorwiegend die Tiefsttemperaturvorgänge behandelt werden, die bisher in der technischen Industrie noch nicht vorkommen. Der thermodynamische Teil ist genügend ausführlich, um auch dem Anfänger leichtes Eindringen in die Kältephysik zu ermöglichen. Es ist nicht so wichtig, daß die Leydener Methoden zur Herstellung tiefer Temperaturen vielleicht etwas zu ausführlich gegenüber denen anderer Stellen beschrieben sind. Wesentlich ist, daß das Buch seinen Hauptzweck bestimmt erfüllen wird. Es ermöglicht dem bisher nicht eingearbeiteten Physiker, sich die Kenntnisse anzueignen, die zum großen Teil aus vielen knifflichen Einzelheiten bestehend nun einmal zum Arbeiten bei tiefen Temperaturen unbedingt nötig sind. An die Experimentierkunst werden gerade hier recht hohe Anforderungen gestellt. Der Erfolg wird sich aber sicher lohnen. Es stehen noch viele Untersuchungen aus. Vielleicht wird das Buch eine besondere Anregung geben, daß an mehr Stellen als bisher die Hilfmittel geschaffen werden, die für dieses interessante Forschungsgebiet nötig sind.

Das Buch erschien zu einem Zeitpunkt, als der Referent gerade mit dem Bau eines Wasserstoffverflüssigers beschäftigt war. Es bedeutete eine große Annehmlichkeit, den van Lammeren zum Nachschlagen mancher Einzelheiten benutzen zu können. Man kann dem abgegriffenen Band seine Benutzung durchaus ansehen. Allerdings finden sich auch Bleistiftnotizen, die zur Ergänzung fehlender kalorischer Daten eingetragen wurden. Vielleicht lassen sich Angaben über spezifische und Ver-

dampfungswärmen, Dichten, Dampfdrucke und ein $T$-$S$-Diagramm des $H_2$ auch bis 150 Atm. in einer Neuauflage unterbringen.

Die Ausstattung des Werkes entspricht der Springerschen Qualität. Die wichtigen Zeichnungen sind sehr gut wiedergegeben. *R. Hilsch.*

**N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz.** (Technische Physik in Einzeldarstellungen, Bd. 3.) Berlin: Verlag Julius Springer 1941. 218 S. mit 83 Abb. Preis 22.80 RM.

Das Buch bringt in gedrängter Darstellung einen Überblick über die Lumineszenzerscheinungen. Es enthält Angaben über moderne experimentelle Hilfsmittel zur Untersuchung der Vorgänge, berichtet über die physikalischen Eigenschaften der Phosphore — dabei finden auch die theoretischen Untersuchungen über dieses Gebiet Berücksichtigung — und schließlich ausführlich über praktische Anwendung in Physik, Technik und in verschiedenen Zweigen des täglichen Lebens.

Der Praktiker, der plötzlich vor die Lösung von Beleuchtungsfragen gestellt ist, kann sich rasch unterrichten, ob die von der Technik entwickelten Hilfsmittel für seine Aufgabe von Bedeutung sein können. Der Physiker findet hier eine Einführung in das Erscheinungsgebiet, darüber hinaus aber auch zahlreiche Hinweise auf ungelöste Probleme, die wahrscheinlich sowohl von Experimentatoren als auch von Theoretikern noch sehr intensive Arbeit verlangen werden. *Rögener.*

**R. Poppinga, Verschleiß und Schmierung, insbesondere von Kolbenringen und Zylindern.** VDI-Verlag 1942. 183 S. Preis 15.— RM.

Seit langer Zeit ist keine zusammenfassende Darstellung erschienen, die die verschiedenen Probleme von Verschleiß und Schmierung so eingehend behandelt wie das vorliegende Werk. Dabei beschränkt der Verfasser seine Ausführungen auf die durch gleitende Reibung verursachten Abriebvorgänge, auf eigenen Untersuchungen fußen vor allem jene über Kolbenringreibung. Was bei der Bearbeitung besonders angenehm berührt, ist die sehr vorsichtige Weise, in der das komplexe Schmierproblem von den verschiedensten Seiten aus behandelt wird, ohne wesentliche Gesichtspunkte außer acht zu lassen. So ist die Einteilung des Stoffes schon ein Zeichen dafür, wie der Verfasser die Einzelvorgänge systematisch gegeneinander abgrenzt: nach allgemeinen Betrachtungen über die Abnützung wird der Werkstoffeinfluß und der Schmierstoffeinfluß sowie die Bedeutung motorischer Vorgänge auf Zylinder- und Kolbenabnützung besprochen. Dabei sind auch viele Arbeiten molekularphysikalischer Art berücksichtigt, ohne daß deren Ergebnisse im jetzigen Stand allzu weitgehend verallgemeinert werden. Das umfangreiche Schrifttumsverzeichnis (636 Literaturstellen!) zeigt die gründliche Erfassung der Kenntnisse auf dem Gebiete der Schmierung. Wünsche zur Ergänzung der Arbeit sind im wesentlichen durch die derzeit bestehenden Lücken der allgemeinen Erkenntnisse bedingt; doch scheint in der Bearbeitung eine so brauchbare Grundlage einer allgemeinen Bearbeitung des Themas vorzuliegen, daß zu hoffen ist, in der sicher bald erforderlichen zweiten Auflage würden auch jene Gebiete berücksichtigt, die bisher absichtlich weniger behandelt wurden. — Wer auf dem Gebiete der Reibung und des Verschleißes arbeitet, wird größten Nutzen aus der Arbeit ziehen können.

*Alexander v. Philippovich.*

**F. Wecke, Zement.** 2. Aufl. (Technische Fortschrittsberichte Bd. 25). Dresden: Theodor Steinkopff 1942. XII, 214 S. mit 93 Abb. 8°. 12 RM.—, geb. 13.— RM.

Gegenüber der ersten Auflage hat sich der Umfang dieses sehr empfehlenswerten Buches verdoppelt sowohl in bezug auf den textlichen Inhalt wie auch in bezug auf die Zahl der Abbildungen. Der Charakter des Buches und die Anordnung des Stoffes sind trotz der starken Überarbeitung beibehalten worden. Die neuere Literatur und der Fortschritt bei den verschiedenartigen Vorrichtungen für die Zementindustrie sind berücksichtigt worden.

Man besitzt so ein Werk, das, nach 12 Jahren wieder, einen guten Überblick über den heutigen Stand der Zementforschung und Zementfabrikation gibt. Eine stärkere kritische Wertung des Schrifttums wäre willkommen. *D'Ans.*

## Neue Bücher.

Hoenig, C., Elektronen-Stereoskopie als Methode für das Atom-, Molekül- und Kristallisationsproblem. Zürich: Verlag Aristoteles 1942. 57 S. Preis nicht angegeben.

Wissenschaftliche Abhandlungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten. II. Folge, Heft 4: Neuere Untersuchungen an Baustoffen und Bauteilen. Berlin: Springer 1942. 108 S. mit 139 Abb. Preis 12.60 RM.

Baule, B., Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs. Band I: Differential- und Integralrechnung. Leipzig: S. Hirzel 1942. 158 S. mit 161 Abb. Preis 7.— RM.

Remy, H., Die „Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen". Berlin: Verlag Chemie 1942. 20 S. Preis 0.80 RM. (= Sonderdruck aus „Die Chemie", 55, 267.)

Lenard, P., Wissenschaftliche Abhandlungen. Herausgegeben auf Veranlassung des Herrn Staatsministers Dr. Wacker und Prof. L. Wesch. Band I: Hydrodynamische und gastheoretische Arbeiten. Molekularkräfte. Leipzig: S. Hirzel 1942. XVII, 349 S. mit 16. Abb. Preis 15.— RM.

Chemie und Technologie der Kunststoffe. Herausgegeben von R. Houwink. 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1942.
Band I: Chemische und physikalische Grundlagen sowie Prüfungsmethoden. XV, 494 S. mit 277 Abb. und 80 Tabellen. Preis 28.— RM., geb. 30.— RM.
Band II: Herstellungsmethoden und Eigenschaften. XI, 448 S. mit 140 Abb. und 83 Tabellen. Preis 24.— RM., geb. 26.— RM.

Deffet, L., Répertoire des Composés organiques polymorphes. Liège: Desoer 1942. 155 S. Preis 55.— Fr.

Dörrie, Heinrich, Grundriß der Physik. Mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. 2. Auflage. Breslau: F. Hirt 1942. XII, 854 S. mit 464 Abb. Preis geb. 19.50 RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie 1942.
System-Nr. 65: Palladium. Lieferung 2. 320 S. mit 70 Abb. Preis 54.— RM.
System-Nr. 18: Antimon. Teil A. Lieferung 1. 226 S. Preis 35.— RM.
System-Nr. 27: Magnesium. Teil A. Lieferung 3. 109 S. mit 70 Abb. Preis 18.— RM.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. Band III: Elemente der dritten Gruppe. Berlin: Springer-Verlag 1942. XI, 852 S. mit 37 Abb. Preis 114.— RM., Lw. 117.— RM.

Piwowarsky, E., Hochwertiges Gußeisen. Berlin: Springer 1942. IX, 1003 S. mit 1161 Abb. Preis 114.— RM.

Schaefer, C., L. Bergmann und W. Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. Leipzig: B. G. Teubner 1943. VI, 218 Seiten mit 182 Abb. Preis 5.50 RM.

Schwarzenbach, G., Allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1943. XIII, 318 S. mit 39 Abb. Preis 7.20 RM, geb. 8.40 RM.

Ulich, Hermann, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 4. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1942. XVI, 329 S. mit 84 Abb. Preis 12.— RM.

Weygand, C., Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff. Halle: Niemeyer 1942. 72 S. Preis 3.40 RM. (Die Gestalt, Heft 10).

Fichter, F., Organische Elektrochemie. Dresden: Th. Steinkopff 1943. XI, 359 S. Preis 38.— RM., geb. 40.— RM.

Lenard, P., Wissenschaftliche Abhandlungen. Band 2: Phosphoreszenz. Leipzig: S. Hirzel 1943. XIII, 608 S. mit 26 Abb. Preis 15.— RM., geb. 17.50 RM.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band 8: Abschnitt I B: Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung. Von A. Peterlin und H. A. Stuart. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1943. 112 S. Preis 13.— RM.

Baule, B., Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs. Band II: Ausgleichs- und Näherungsrechnung. Leipzig: S. Hirzel 1943. S. 154—206. Mit 30 Abb. Preis 2.80 RM.

Lindner, H., Atome bauen die Welt. Eine anschauliche Chemie. Stuttgart: Franckhsche Verlagshandlung 1943. 82 S. mit 5 Tafeln und 123 Abb. Preis kart. 4.50 RM.

Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. 3. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1943. XII, 282 S. mit 126 Abb. Preis 11.50 RM.

Sommerfeld, A., Vorlesungen. Band 1: Mechanik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1943. XII, 275 S. mit 58 Abb. Preis 7.50 RM., geb. 8.70 RM.

Angerer, E. v., Wissenschaftliche Photographie. 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1943. VII, 224 S. mit 107 Abb. und 3 Tafeln. Preis 11.80 RM., geb. 13.60 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.